

Bildung supramolekularer Aggregate durch Kombinationen von orthogonal schaltbaren Bindungsstellen an einem Perylenbisimid-Gerüst

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –

vorgelegt von

Christian Schlütting

geboren in Gelsenkirchen

Institut für Organische Chemie
der
Universität Duisburg-Essen

2017

Die vorliegende Arbeit wurde von Januar 2013 bis Juni 2017 im Institut für Organische Chemie der Universität Duisburg–Essen unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Carsten Schmuck angefertigt.

Ich erkläre hiermit des Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Bildung supramolekularer Aggregate durch Kombinationen von orthogonal schaltbaren
Bindungsstellen an einem Perylenbisimid-Gerüst“

selbst verfasst und mich dabei keiner anderen als der von mir bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe. Ich erkläre hiermit, dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt beziehungsweise die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Gelsenkirchen, 13.07.2017

Christian Schlütting

Gutachter: Prof. Dr. Carsten Schmuck

Jun.-Prof. Dr. Jens Voskuhl

Vorsitzender: Prof. Dr. Eckart Hasselbrink

Disputationstermin: 15.09.2017

Danksagung

Zu allererst möchte ich mich herzlich bei Prof. Dr. C. Schmuck dafür bedanken, dass ich dies spannende und interessante Thema bearbeiten durfte. Ich danke ihm für den kreativen Freiraum, den er mir gelassen hat, sowie die Ideen und Ratschläge, die er für mich hatte. Auch für das Ermöglichen der Teilnahme an mehreren Konferenzen möchte ich ihm danken. Bei Jun.-Prof. Dr. Jens Voskuhl bedanke ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Mein Dank gilt weiterhin Heinz Bandmann, Dr. Thorsten Schaller sowie Dr. Felix Niemeyer für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren. Bei Werner Karow und Gudrun Heinrich bedanke ich mich für die Zusammenarbeit und Unterstützung bei MS-Messungen. Des Weiteren danke ich Herrn Manfred Zähres für die Durchführung von DOSY-Messungen.

Ich danke Elisabeth Verheggen, die Ihr Wissen um die Triester-Synthese und deren Optimierung immer gerne geteilt hat, sowie Christine Cangemi, die sich um die organisatorischen Dinge außerhalb des Labors gekümmert hat, und Elio Zeller mann für die Messung der TEM-Aufnahmen, die Unterstützung bei Problemen mit dem AFM, sowie für Hilfestellungen bei den theoretischen Berechnungen. Für letztgenanntes möchte ich mich auch bei Dr. Martin Ehlers bedanken. Ein besonderer Dank gilt Dr. Christoph Winkler, der stets zur Stelle war, wenn Probleme mit Messgeräten auftauchten, und der für viele fachliche Diskussionen zur Verfügung stand.

Für die Durchsicht meines Manuskripts danke ich herzlich Jun.-Prof. Dr. Michael Giese, Petra Schlütting, Marc Berges, Dr. Kerstin Grossert und Martha Kohlhaas.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinen Laborkolleginnen Dr. Ina van Kamp, Dr. Kerstin Grossert und Lina Bartsch für die gemeinsamen lustigen Stunden innerhalb und außerhalb des Labors. Mein besonderer Dank gilt Anja Heimann für die gemeinsame Zeit während des Studiums, aber auch besonders während der letzten Jahre, die geprägt war von gegenseitigem Verständnis und Unterstützung.

Danken möchte ich auch dem gesamten Arbeitskreis Schmuck für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Zuletzt danke ich meiner Familie, die mich auf meinem gesamten Lebensweg stets begleitet und unterstützt hat.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Stand der Forschung.....	3
2.1	Nicht-kovalente Wechselwirkungen	3
2.2	Supramolekulare Polymere und deren Wachstumsmodelle	4
2.3	Die verwendeten Molekülbausteine	7
2.3.1	Das 5-(Guanidiniocarbonyl)-1H-pyrrol-2-carboxylat.....	7
2.3.2	Terpyridine	13
2.3.3	Funktionalisierte Perylenbisimide	17
2.3.4	Aggregationsverhalten durch π - π -Stapelung	19
2.3.5	Spezialfall Wasser.....	21
2.4	Kombination von je zwei Bindungsmotiven	22
2.4.1	Kombination aus PBI und Terpyridin.....	23
2.4.2	Kombination aus zwitterionischer Einheit und PBI	26
2.4.3	Kombinationen aus Zwitterion und Terpyridin	29
3	Durchführung und Diskussion	34
3.1	Zielsetzung.....	34
3.1.1	Konzept 1.....	35
3.1.2	Konzept 2.....	36
3.2	Ansatz 1	39
3.2.1	Einleitung.....	39
3.2.2	Retrosynthese Ansatz 1	40
3.2.3	Durchgeführte Synthesen.....	41
3.2.4	Resümee der 1. Route	51
3.3	Ansatz 2	52
3.3.1	Einleitung.....	52
3.3.2	Retrosynthese Ansatz 2	54

3.3.3	Durchgeführte Synthesen.....	55
3.3.4	Resümee der 2. Route	63
3.4	Ansatz 3	63
3.4.1	Einleitung.....	63
3.4.2	Retrosynthese Ansatz 3	64
3.4.3	Durchgeführte Synthesen.....	65
3.4.4	Resümee der 3. Route	77
3.5	Ansatz 4	77
3.5.1	Einleitung.....	77
3.5.2	Retrosynthese Ansatz 4	78
3.5.3	Durchgeführte Synthesen.....	79
3.5.4	Resümee der 4. Route	84
3.6	Kurze Zusammenfassung der Syntheserouten.....	84
3.7	Aggregationsverhalten der beiden finalen Zielmoleküle	85
3.7.1	Aggregationsverhalten des Zielmoleküls 100.....	85
3.7.2	Aggregationsverhalten des Zielmoleküls 106.....	104
3.8	Zusammenfassung.....	136
4	Summary.....	146
5	Experimenteller Teil	155
5.1.1	Darstellung von 54.....	159
5.1.2	Darstellung von 55.....	160
5.1.3	Darstellung von 56.....	161
5.1.4	Darstellung von 57.....	162
5.1.5	Darstellung von 58.....	163
5.1.6	Darstellung von 91.....	164
5.1.7	Darstellung von 82 ^[74]	165
5.1.8	Darstellung von 68 ^[75]	166
5.1.9	Darstellung von 94.....	167

5.1.10	Darstellung von 98 ^[77]	168
5.1.11	Darstellung von 97 ^[77]	169
5.1.12	Darstellung von 75 ^[77]	170
5.1.13	Darstellung von 99.....	171
5.1.14	Darstellung von 104.....	172
5.1.15	Darstellung von 103.....	173
5.1.16	Darstellung von 102.....	175
5.1.17	Darstellung von 101.....	176
5.1.18	Darstellung von 100_TFA.....	178
5.1.19	Darstellung von 100_ZW	180
5.1.20	Darstellung von 111 ^[80]	181
5.1.21	Darstellung von 110.....	182
5.1.22	Darstellung von 114.....	183
5.1.23	Darstellung von 109.....	184
5.1.24	Darstellung von 108.....	185
5.1.25	Darstellung von 107.....	187
5.1.26	Darstellung von 106_ZW	189
5.1.27	Darstellung von 106_TFA.....	191
6	Anhang.....	192
6.1	Weitere Abbildungen molekularer Modellrechnungen	192
6.1.1	Abbildungen zu Modellrechnungen für Molekül 100	192
6.1.2	Abbildungen zu Modellrechnungen für Molekül 106	193
6.2	Abkürzungsverzeichnis	194
6.3	Curriculum Vitae.....	197
7	Literaturverzeichnis.....	199

1 Einleitung

Um polymere Systeme mit interessanten Eigenschaften zu erhalten, gibt es unterschiedliche Ansätze. Zum einen gibt es klassische Polymerisationsreaktionen, bei denen aus monomeren Einheiten ein Polymer mit einer gewissen Größenverteilung hergestellt wird. Hierbei beruht die Bindungsbildung auf kovalenten Bindungen, die nach Bildung meist nicht mehr reversibel gebrochen werden können (Abbildung 1).

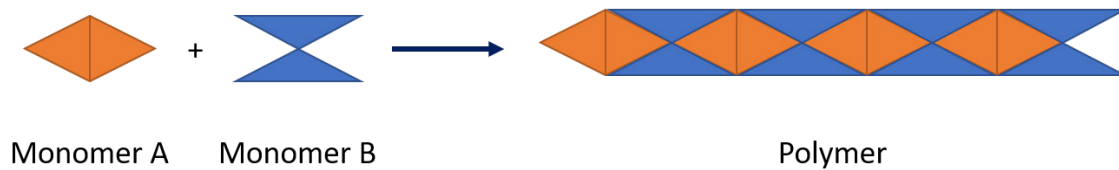


Abbildung 1: Schematische Darstellung einer klassischen Polymerisation ausgehend von Monomer A und B.

Die Supramolekulare Chemie bietet jedoch einen alternativen Ansatz. Auch hier werden nach dem „bottom up“ Prinzip aus kleinen Molekülen polymere Strukturen aufgebaut. Ein signifikanter Unterschied zu den klassischen Polymeren ist allerdings, dass die Bildung dieser polymeren Strukturen nicht auf der Ausbildung kovalenter Bindungen beruht, sondern durch nicht-kovalente Wechselwirkungen hervorgerufen wird. Zu diesen zählen u. a. Wasserstoffbrückenbindungen, π - π -Stapel-, ionische- oder Metall-Ligand-Wechselwirkungen. All diese Wechselwirkungen haben gemeinsam, dass sie durch externe Stimuli, wie z. B. pH-Wert, Temperatur, die Wahl des Lösungsmittels oder dem Vorhandensein von Metallionen beeinflusst werden können. So entstehen dynamische Systeme, die nach ihrer Bildung durch entsprechende Stimuli beeinflussbar sind. Schematisch ist dies in der folgenden Abbildung gezeigt.

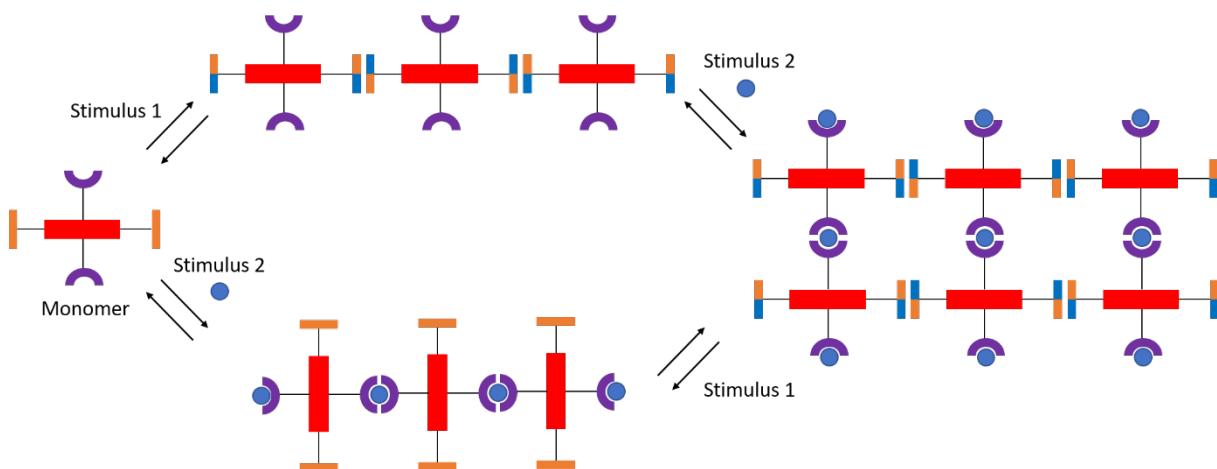


Abbildung 2: Schematische Darstellung einer Supramolekularen Polymerisation in Abhängigkeit von zwei Stimuli ausgehend vom Monomer.

Einleitung

In diesem Fall kann ein Monomer durch zwei unterschiedliche Stimuli beeinflusst werden und entweder lineare oder vernetzte Aggregate ausbilden.

Auf Basis des supramolekularen Ansatzes befinden sich eine Vielzahl interessanter Funktionsmaterialien in der Entwicklung, deren Eigenschaften sich gezielt beeinflussen lassen. Beispielhaft sei hier auf ein System von Han et al. verwiesen, bei dem ein metallo-supramolekularer Polyelektrolyt (MEPE) auf Terpyridin-Basis zum Einsatz kommt, für den eine Anwendung als elektrochromes Fenster denkbar wäre. Dargestellt ist in Abbildung 3 der schematische Aufbau eines solchen Fensters (l) und das elektrochrome Verhalten bei Änderung der Spannung (r).^[1,2]

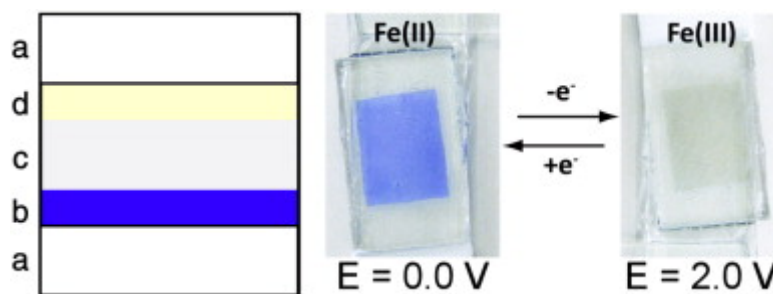


Abbildung 3: Links: Schicht-Sequenz eines elektrochromen Fensters (ECW) basierend auf MEPE als elektrochrome Komponente mit (a): Glas beschichtet mit einem transparenten leitfähigen Oxid (z. B. ITO), (b) MEPE-Film, (c): Polymer-Gel-Elektrolyt (z. B. Propylencarbonat /LiClO₄) und (d) Gegenelektrode. Rechts: Elektrochromes Verhalten des MEPE-ECW, Änderung des Potentials von 0 V nach 2 V. Reprinted from *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol 7, G. Schwarz, I. Haßlauer, D. G. Kurth, *From terpyridine-based assemblies to metallo-supramolecular polyelectrolytes (MEPEs)*, Page 114, Copyright (2014), with permission from Elsevier.^[2]

Ein weiteres Anwendungsgebiet, das sich auf Grund der reversiblen Schaltbarkeit realisieren lässt, ist das der selbstheilenden Materialien, wie z. B. der von Cordier et al. entwickelte selbstheilende Gummi. Dieser besteht aus Molekülen, die sich auf Basis von Wasserstoffbrückenbindungen zu linearen oder vernetzten Aggregaten zusammenlagern. Wurde ein Gummi bestehend aus diesen Aggregaten zerschnitten, konnte er sich durch einfaches Zusammendrücken der Fragmente wieder selbstheilen.^[3]

Eine der Herausforderungen der Supramolekularen Chemie besteht darin, Moleküle zu synthetisieren, die gezielt definierte Aggregate in Abhängigkeit mehrerer Stimuli ausbilden. In dieser Arbeit wird daher die Synthese von Molekülen beschrieben und diskutiert, die drei orthogonal schaltbare Bindungsmotive miteinander verknüpfen. So wird ein Perylenbisimid (PBI), welches in der Lage ist, in Abhängigkeit des Lösungsmittels und der Temperatur π - π -Stapel auszubilden, mit einem zwitterionisches Bindungsmotiv, dem 5-(Guanidiniocarbonyl)-1H-pyrrol-2-carboxylat, welches in Abhängigkeit des pH-Wertes Dimere ausbildet, verknüpft. Als drittes Bindungsmotiv dient ein modifiziertes, 2,2':6',2''-Terpyridin (tpy), welches in Anwesenheit bestimmter Metalle Dimere ausbildet. Anschließend wird das Aggregationsverhalten der synthetisierten Moleküle bei den entsprechenden Stimuli untersucht.

2 Stand der Forschung

In der vorliegenden Arbeit werden Systeme untersucht, die mehrere literaturbekannte orthogonal schaltbare Bindungsmotive in einem Molekül vereinen. Diese schaltbaren Bindungsmotive beruhen auf nicht-kovalenten Wechselwirkungen. Durch die gezielte Kombination solcher Bindungsmotive lassen sich selbstassemblierende oder selbstorganisierende Moleküle herstellen. Zu Beginn dieses Kapitels wird eine kurze Übersicht über die wichtigsten verwendeten nicht-kovalenten Wechselwirkungen gegeben. Anschließend werden die einzelnen Bindungsmotive, aus denen das Molekül bestehen soll, vorgestellt und einige ausgewählte Beispiele zu deren Aggregationsverhalten gegeben. Zum Abschluss wird in separaten Kapiteln eine Übersicht über bekannte Kombinationen von jeweils zwei der vorher vorgestellten Bindungseinheiten gegeben.

2.1 Nicht-kovalente Wechselwirkungen

Nicht-kovalente Wechselwirkungen sind als Einzelne gesehen meist schwächer (10 – 40 kJ/mol) als kovalente Bindungen (~ 150 - 870 kJ/mol), aber durch Kombination mehrerer gleicher oder unterschiedlicher Wechselwirkungen können stabile Aggregate erhalten werden.^[4] Zu den wichtigsten nicht-kovalenten Wechselwirkungen gehören die Wasserstoffbrückenbindungen,^{[5],[6]} ionische Wechselwirkungen,^[4] Metall-Ligand-Wechselwirkungen,^[7] die π - π -Stapelwechselwirkungen,^[8] sowie Kation bzw. Anion- π -Wechselwirkungen.^[9] Aggregate, die nur auf Wasserstoffbrückenbindungen beruhen, sind vor allem in Wasser schwach, da hier immer die Bindung zu Wasser selbst in Konkurrenz steht. Daher ist diese Wechselwirkung hauptsächlich für die Aggregatbildung in organischen Lösungsmitteln von Interesse. π - π -Stapelwechselwirkungen spielen hauptsächlich in unpolaren organischen Lösungsmitteln eine Rolle. In polaren Lösungsmitteln liegen aromatische Systeme häufig als Monomer vor. Eine Ausnahme bildet hier Wasser aufgrund des starken hydrophoben Effekts. Dieser führt dazu, dass sich unpolare Systeme, die nicht in der Lage sind, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, zusammenlagern, um dadurch eine möglichst kleine Kontaktfläche zum polaren Medium zu erzeugen.^[10] Zu den stärksten, der hier aufgelisteten Wechselwirkungen gehören die ionischen- und die Metall-Ligand-Wechselwirkungen. Bei Letzteren hängt die Stärke sowohl vom verwendeten Liganden als auch vom Metall ab. Die Stabilität des Komplexes kann durch die Verwendung von mehrzähligen Liganden und mehrfach geladenen Metallionen beeinflusst werden. Beide Wechselwirkungen sind aufgrund ihrer Stabilität für die Aggregatbildung im wässrigen Milieu von großem Interesse. Ein Vorteil der nicht-kovalenten Wechselwirkungen gegenüber kovalenten Bindungen ist, dass die Bindungsbildung durch externe Stimuli beeinflusst werden kann. So können gezielt und meist reversibel Bindungen gebrochen oder gebildet werden. Moleküle, die mehrere Bindungsstellen aufweisen, können z. B. supramolekulare Polymere ausbilden.^{[11],[12]}

2.2 Supramolekulare Polymere und deren Wachstumsmodelle

Supramolekulare Polymere bestehen im Gegensatz zu klassischen Polymeren aus kleinen Molekülen oder einzelnen Strängen, die durch nicht-kovalente Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Das resultierende System ist nicht unveränderlich, sondern unterliegt einem dynamischen Gleichgewicht. Diese Systeme haben gegenüber klassischen Polymeren den Vorteil, dass sie durch externe Stimuli beeinflusst werden können. So können z. B. Defekte korrigiert und Materialien mit selbstheilenden Eigenschaften geschaffen werden.

Für den Aufbau polymerer Strukturen sowie deren mathematische Behandlung existieren mehrere Modelle. Eine gute Übersicht bietet der Artikel von *De Greef et al.*, der 2009 veröffentlicht wurde.^[13] Im Folgenden wird eine kurze Übersicht gegeben:

Bei den drei Hauptpolymerisationsmechanismen wird zwischen dem isodesmischen, dem Ring-Ketten- und dem kooperativen Wachstum unterschieden. Diese sind in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt.

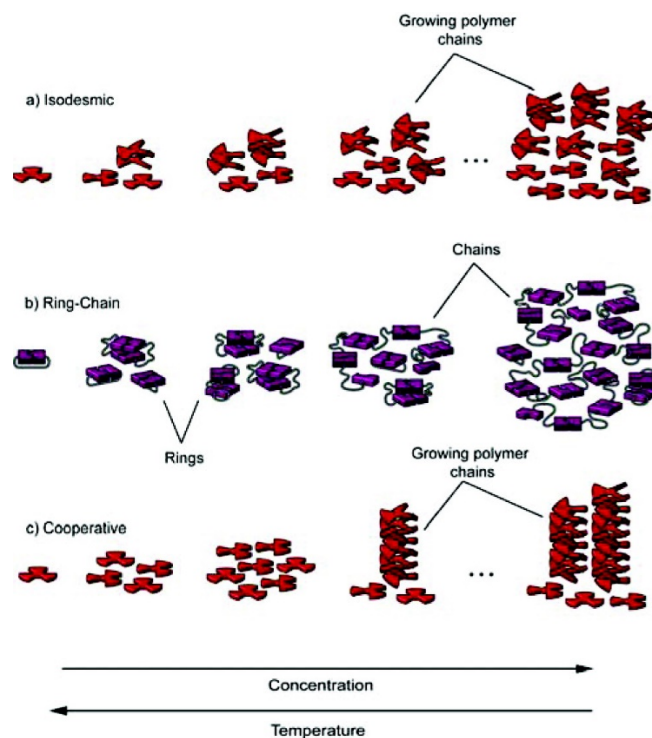
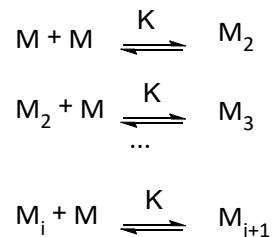


Abbildung 2.1: Übersicht der drei Wachstumsmechanismen: a) Isodesmisch, b) Ring-Ketten-Mechanismus, c) Kooperativ. Reprinted with permission from ref. [13]. Copyright (2009) American Chemical Society.

Unabhängig von der Art des vorliegenden Mechanismus ist die Abhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur. So verschiebt eine Erhöhung der Konzentration das Gleichgewicht auf die Seite des Polymers und eine Erhöhung der Temperatur auf die Seite des Monomers.

Beim **isodesmischen Wachstum** (a) wird davon ausgegangen, dass die Bindungskonstante K für jeden Wachstumsschritt gleich groß und unabhängig von der Länge des bereits gebildeten Polymers ist. Die folgenden Gleichungen geben dieses Gleichgewicht wieder.



Dadurch, dass die Gleichgewichtskonstanten für jeden Schritt gleich groß sind, gibt es keine kritische Temperatur oder Konzentration, die für eine Selbstassemblierung notwendig sind. Der Polymerisationsgrad, der die Kettenlänge des Polymers bestimmt, ist im Fall des isodesmischen Wachstums direkt proportional zur Konzentration des Monomers.

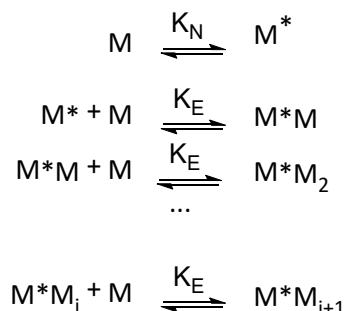
Der **Ring-Ketten-Mechanismus** (b) zeichnet sich dadurch aus, dass es mehr als eine Bindungskonstante K gibt, die den Prozess beschreibt. Häufig liegen beim Ring-Ketten-Mechanismus zwei Bindungseinheiten vor, die über einen flexiblen Linker miteinander verbunden sind. Dieser sollte ermöglichen, dass Monomere oder Oligomere durch intramolekulare Aggregation spannungsfreie Ringe aufbauen können. Dies hat zur Folge, dass es mindestens eine Bindungskonstante K_{inter} geben muss, welche die intermolekulare Aggregation beschreibt und eine Bindungskonstante K_{intra} , welche die intramolekulare Aggregation beschreibt. Wie im Schema in Abbildung 2.1 b gezeigt kommt es so bei niedrigen Konzentrationen zur Ausbildung von Ringen. Ab einer bestimmten kritischen Temperatur und Konzentration werden Polymerketten geformt. Das Verhältnis aus intramolekularer Bindungskonstante und intermolekularer Bindungskonstante wird gemäß nachfolgender Gleichung als effektive Molarität (EM) bezeichnet und ist proportional zu $i^{-5/2}$ wobei i den Polymerisationsgrad repräsentiert:

$$EM_i = \frac{K_{intra(i)}}{K_{inter}} = EM_1 i^{-\frac{5}{2}}$$

Chemisch lässt sich das Verhältnis aus gebildeten Ringen und Ketten durch die Wahl des Linkers beeinflussen. Bei semiflexiblen oder rigiden Linkern ist die Wahrscheinlichkeit geringer, dass sich die Enden für einen intramolekularen Ringschluss finden. Dies erhöht also den Anteil der vorliegenden Ketten.

Beim **kooperativen Mechanismus** (c) gibt es wie beim Ring-Ketten-Mechanismus zwei unterscheidbare Bindungskonstanten. Die erste Bindungskonstante K_N beschreibt die Bildung eines Nukleationskeims und entspricht einem linearen isodesmischen Verlauf. Ab einer gewissen

Nukleationskeimgröße findet dann die Elongationsphase mit einer neuen, größeren Bindungskonstante K_E statt, wie in den folgenden Gleichungen dargestellt:



Auch dieser Verlauf entspricht einem isodesmischen Verlauf, allerdings mit einer höheren Bindungskonstante. Der kooperative Mechanismus kann durch folgende Beobachtung vom isodesmischen und Ring-Ketten-Mechanismus unterschieden werden. Es gibt eine Zeitverzögerung in der Bildung des supramolekularen Polymers, die jedoch durch Einbringen eines bereits vorhandenen Nukleationskeims verkürzt werden kann. Der isodesmische und der kooperative Aggregationsmechanismus kann z. B. anhand von UV/Vis-Experimenten unterschieden werden, wie in der folgenden Abbildung dargestellt.

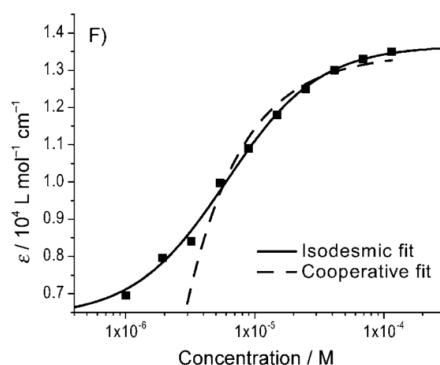


Abbildung 2.2: Vergleich isodesmischer und kooperativer Verlauf. Reprinted with permission from ref. [14]. Copyright 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Aufgetragen ist hier der Extinktionskoeffizient ϵ gegen die Konzentration. Die Punkte wurden anschließend mittels nicht linearer Kurvenregression gefittet. Der sigmoidale Verlauf entspricht hier dem isodesmischen Wachstum und der gestrichelte dem kooperativen Verlauf. ^[11,13,14]

Nachdem eine Auswahl nicht-kovalenter Wechselwirkungen sowie die drei weitverbreitetsten Polymerisationsmechanismen betrachtet wurden, wird nun auf die verwendeten Bindungsmotive eingegangen.

2.3 Die verwendeten Molekülbausteine

Im Folgenden wird auf literaturbekannte Beispiele der verwendeten Molekülbestandteile, wie modifizierte 5-(Guanidiniocarbonyl)-1H-pyrrol-2-carboxylat, Perylenbisimide sowie 2,2':6',2''-Terpyridine eingegangen.

2.3.1 Das 5-(Guanidiniocarbonyl)-1H-pyrrol-2-carboxylat

1999 wurde von *Schmuck* das 5-(Guanidiniocarbonyl)-1H-pyrrol-2-carboxylat vorgestellt, welches durch seine selbstkomplementären Eigenschaften in DMSO sehr stabile Dimere mit einer Bindungskonstante von etwa 10^{12} M^{-1} ausbildet.^[15] Die besondere Stabilität des Dimers beruht auf der Kombination von Wasserstoffbrückenbindungen und ionischen Wechselwirkungen. In einem pH-Bereich von ca. 5 – 7 liegt die Säurefunktion deprotoniert und die Guanidinfunktion protoniert vor. In dieser zwitterionischen Form ist Molekül **1** selbstkomplementär und kann zum Dimer aggregieren, wie in Abbildung 2.3 dargestellt.

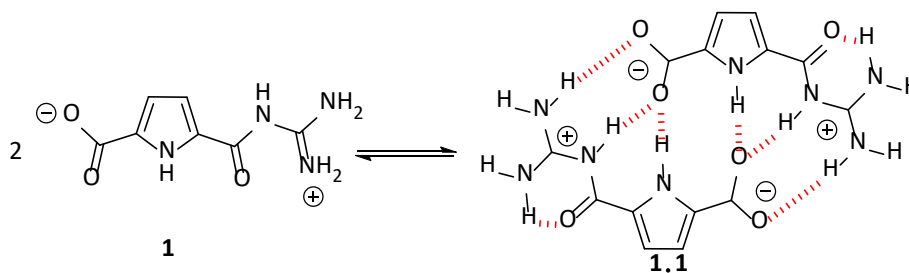


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Bildung des zwitterionischen Dimers **1:1** aus **1** aufgrund zwitterionischer Wechselwirkungen und der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen.

Daraus, dass die zwitterionische Form nur in diesem pH-Bereich vorliegt, resultiert eine pH-Schaltbarkeit des Systems. Bei einem $\text{pH} < 5$ ist die Säurefunktion protoniert und bei einem $\text{pH} > 8$ die Guanidingruppe nicht protoniert, sodass in diesen Bereichen jeweils nur eine Ladung vorliegt und daher kein selbstkomplementäres System mehr vorhanden ist. Wenn überhaupt werden in den pH-Bereichen nur sehr schwach gebundene Dimere ausgebildet. So kann **1** in seiner protonierten Form zwar in Lösung keine Dimere ausbilden, allerdings konnte mit Hilfe der Röntgenkristallstruktur die Existenz eines schwach gebundenen Dimers nachgewiesen werden.^[15] In Abbildung 2.4 lässt sich auch die Planarität des Systems erkennen.

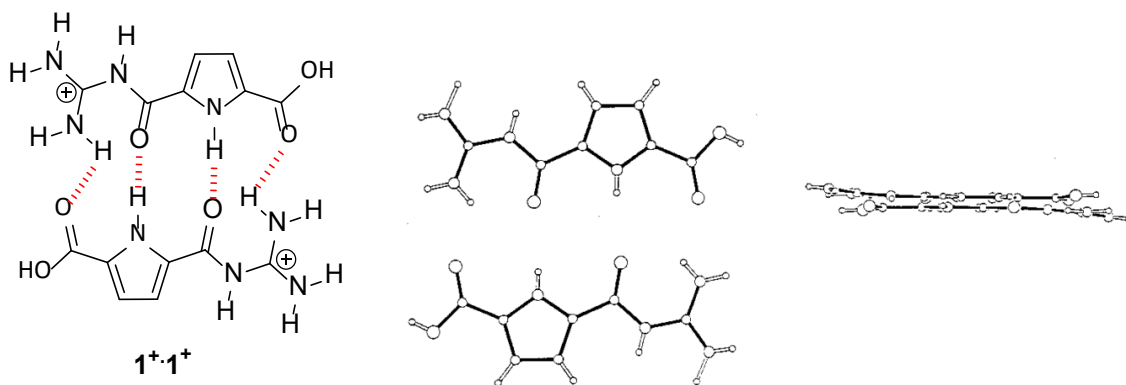


Abbildung 2.4: Röntgenkristallstruktur der protonierten Form; schematische Repräsentation (links), Draufsicht (Mitte) Seitenansicht (rechts). Reprinted with permission from ref. [15]. Copyright 1999 WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Fed. Rep. of Germany.

Da das Molekül **1** in seiner zwitterionischen Form allerdings nur in DMSO löslich war, wurde es modifiziert, um auch in wässrigen Medien Anwendung zu finden. So wurde im Jahr 2002 ein mit zwei Triethylglykolketten modifizierter Baustein **2** vorgestellt, der auch in seiner dimerisierten Form in Wasser löslich ist.^[16] Die Bindungskonstante in Wasser konnte mit $K = 170 \text{ M}^{-1}$ bestimmt werden.

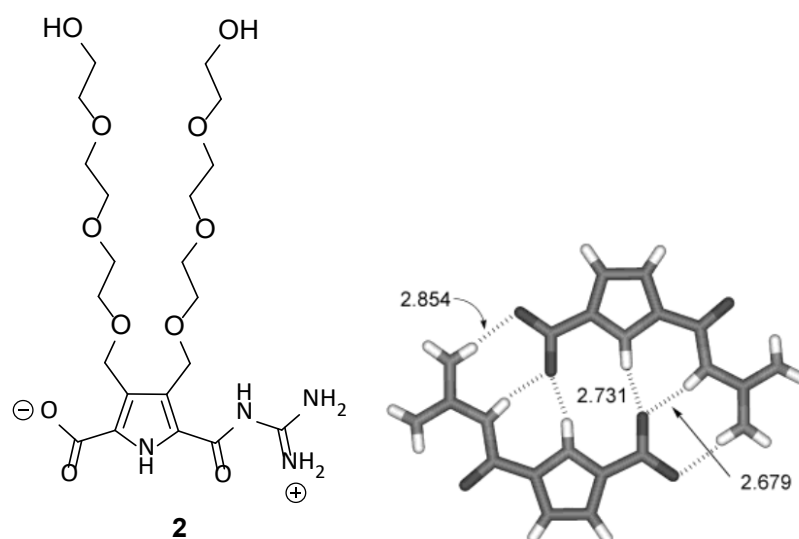


Abbildung 2.5: Mit TEG-modifizierter Baustein (links), Röntgenkristallstruktur des Zwitterions (rechts). Reprinted with permission from ref. [16]. Copyright (2003) American Chemical Society.

Des Weiteren wurde eine Röntgenkristallstruktur des zwitterionischen Dimeres erhalten, an der die Planarität des Systems zu erkennen ist. Anhand dieser konnten die Längen der Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt werden (vgl. Abbildung 2.5). Die vergleichsweise kurzen Distanzen mit 2.854, 2.731 und 2.679 Å lassen auf eine starke Wechselwirkung schließen. Im Rahmen dieser Publikation konnte auch ein Eindruck über den starken Einfluss der ionischen Wechselwirkungen bei der Dimerisierung vermittelt werden. So wurde ein vergleichbarer neutraler Baustein **3** synthetisiert, der die gleiche Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen aufweist. Dieser ist in der folgenden Abbildung dargestellt:

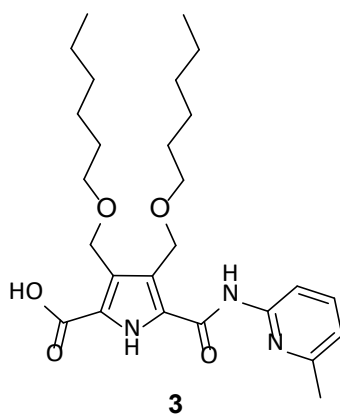


Abbildung 2.6: Mit **2** vergleichbares Molekül zur Abschätzung des Einflusses der ionischen Wechselwirkungen auf die Stabilität der sich ausbildenden Dimere.

In Chloroform konnte eine Bindungskonstante für das Dimer aus **3** von $> 10^4 \text{ M}^{-1}$ ermittelt werden. Aber schon die Zugabe von 0.5 % DMSO ließ die Bindungskonstante auf 330 M^{-1} sinken. Bei 5 % DMSO lag sie sogar nur noch bei 8 M^{-1} . Zum Vergleich hierzu lag die Bindungskonstante von **2** bei einem Wert von $> 10^{10} \text{ M}^{-1}$. Dies vermittelt eindrucksvoll den Einfluss der ionischen Wechselwirkungen an der Stabilität des Dimers und zeigt, dass ohne diese keine stabilen Dimere in polaren Lösungsmitteln möglich sind.

Im folgenden Abschnitt geht es um die Kombination von zwei oder mehr zwitterionischen Bindungsmotiven in einem Molekül, wodurch es möglich ist, auch größere Aggregate als Dimere zu bilden. So wurde 2006 von *Rehm et al.* ein Molekül vorgestellt, in dem zwei zwitterionische Einheiten über einen flexiblen, polaren Linker miteinander verknüpft sind (Abbildung 2.7).

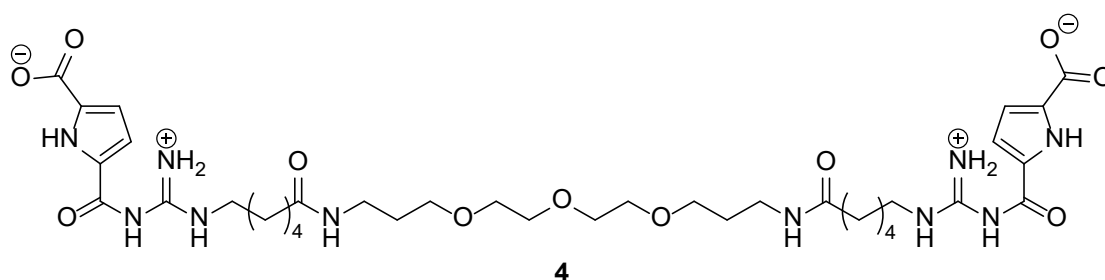


Abbildung 2.7: Verknüpfung zweier zwitterionischer Einheiten über einen polaren Ethylenglykol-Linker.

Molekül **4** zeigte in Abhängigkeit der Konzentration ein unterschiedliches Aggregationsverhalten. So wurde mittels DOSY-Experiment bei einer Konzentration von 1 mM ein hydrodynamischer Radius von 0.73 nm und bei einer Konzentration von 30 mM ein hydrodynamischer Radius von 2.0 nm bestimmt. Die Ergebnisse wurden so gedeutet, dass es bei niedriger Konzentration zur Bildung eines intramolekularen Dimers kommt und bei höherer Konzentration zur Bildung eines intermolekularen Dimers, welches etwa doppelt so groß ist. Beide Anordnungen sind aufgrund des flexiblen Linkers möglich.^[17] 2007 wurde von *Rehm et al.* der polare Linker durch einen unpolaren Linker ausgetauscht.

Dadurch wurde ein Amphiphil geschaffen, welches in der Lage war deutlich größere Strukturen auszubilden. Die Struktur dieses Moleküls **5** ist in der folgenden Abbildung dargestellt:

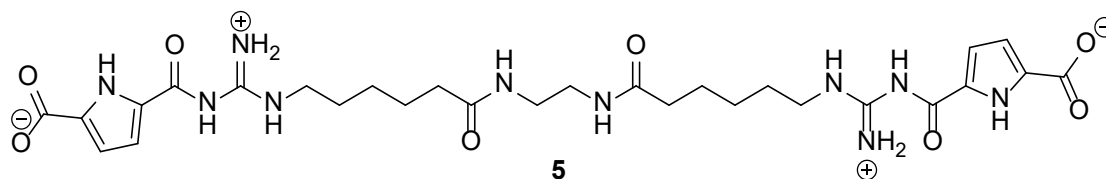


Abbildung 2.8: Bildung eines amphiphilen Moleküls durch die Verknüpfung zweier zwitterionischer Einheiten über einen unpolaren Linker.

Auch in diesem Beispiel wurde sowohl die Existenz des monomolekularen, intramolekularen Dimers als auch die des dimolekularen intermolekularen Dimers anhand von DOSY-Experimenten belegt. Mittels DLS- und AFM-Messungen konnten aber auch Aggregate mit einer Größe von ~ 150 nm gefunden werden. Auch gaben die AFM-Messungen Hinweise auf eine Bildung von Vesikeln. Eine mögliche Struktur dieser Vesikel ist in Abbildung 2.9 gezeigt.^[18]

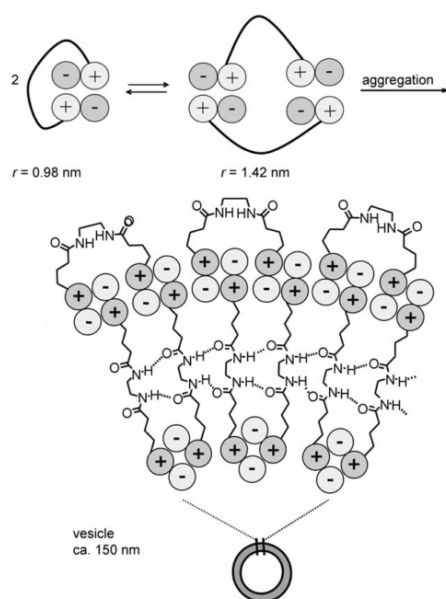


Abbildung 2.9: Mögliche Molekülanordnung die zur Ausbildung der Vesikel führt. Reprinted with permission from ref. [18]. Copyright © 2007 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Durch die Kombination von vier zwitterionischen Einheiten mittels Linker an ein Grundgerüst gelang Y. Hisamatsu et al. 2013 die Darstellung eines pH- und Temperatur-responsiven Organogelators. Die Struktur ist in der folgenden Abbildung gezeigt:

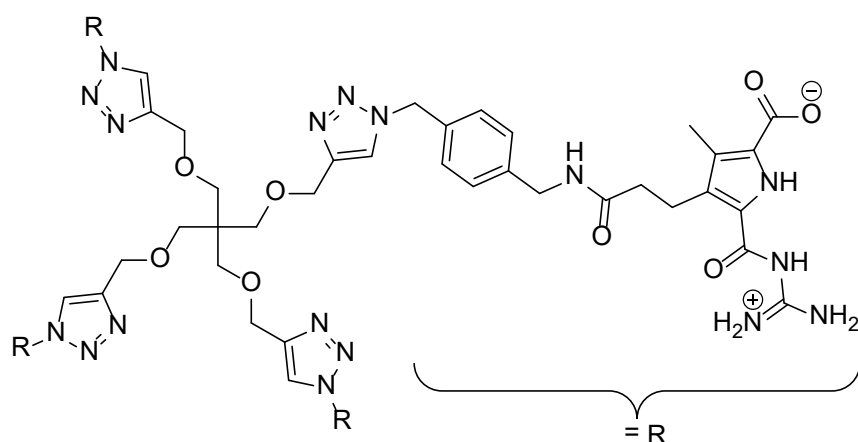


Abbildung 2.10: Verknüpfung von vier zwitterionischen Bausteinen an einen flexiblen Kern.

Mittels DOSY-Experimenten, DLS- und Viskositätsmessungen konnte ein konzentrationsabhängiges Aggregationsverhalten beobachtet werden. Während mittels DOSY-Experiment bei einer Konzentration von 1 mM nur das Monomer beobachtet werden konnte, waren bei 25 mM deutlich größere Aggregate zu sehen. Auch DLS-Messungen zeigten Hinweise auf die Bildung von Oligomeren und Polymeren. Ab einer Konzentration von 20 mM kam es zu einer drastischen Erhöhung der Viskosität und bei $c = 40$ mM gab es den ersten makroskopischen Hinweis für eine Gelierung. Bei einer Konzentration von 50 mM hatte sich dann ein stabiles Gel gebildet, welches erst ab 100 °C wieder in den Sol-Zustand überging. Beim Abkühlen wurde der Gelzustand wieder erreicht. Eine reversible Schaltbarkeit des Gels konnte mittels Säure- und Base-Zugabe erreicht werden.^[19] Somit zeigt dieser Abschnitt, dass durch die Kombination einer unterschiedlichen Anzahl an zwitterionischen Einheiten mittels Linker ein interessantes Aggregationsverhalten erreicht werden kann. Zur Bildung größerer Aggregate kann es aber nicht nur durch die Verwendung von mehr als einer zwitterionischen Einheit pro Molekül kommen, sondern auch durch die Verwendung modifizierter Seitenketten. So konnte Fenske et al. 2013 zeigen, dass ein sekundäres Amid in 3-Position des Pyrrolringes höher aggregierte Strukturen stabilisieren kann.

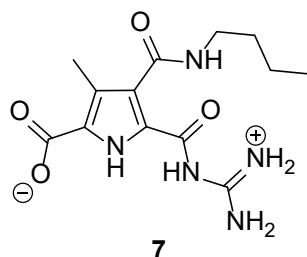


Abbildung 2.11: Zwitterionisches Molekül 7, mit Amid in 3-Position.

Das in Abbildung 2.11 gezeigte Molekül ist eines der untersuchten Moleküle. Der Aggregationsmechanismus wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht, mit theoretischen

Berechnungen gestützt und ist schematisch in Abbildung 2.12 dargestellt. Dabei wurde davon ausgegangen, dass bei einer Konzentration < 0.1 nM die monomere Spezies vorliegt (A). Bei einer Konzentration zwischen 0.1 nM und 15 μ M kam es dann zur Dimerisierung und es bildeten sich kleine diskotische Aggregate aus (B). Diese konnten sich in einem Nukleationsprozess mittels π - π -Stapelung und intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen zusammenlagern (C). Bei einer Konzentration > 15 μ M konnte von einem Elongationsschritt ausgegangen werden, bei dem es zur Ausbildung eines Stranges kam.

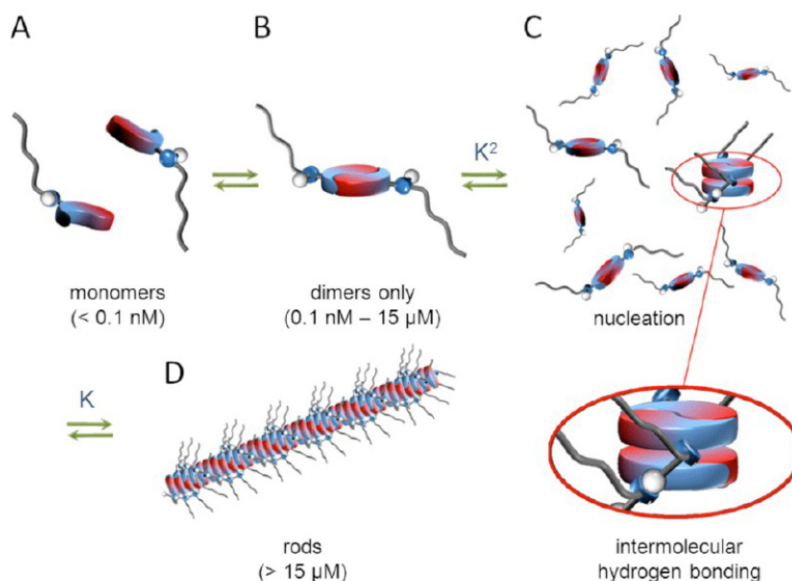


Abbildung 2.12: Übersicht der gebildeten Aggregate von Molekül **7** bei unterschiedlichen Konzentrationen. Reprinted with permission from ref. [20]. Copyright (2013) American Chemical Society.

Mehrere dieser Stränge konnten sich zu den mittels AFM-, SEM- und TEM-Messungen beobachtbaren Fasern zusammenlagern (Abbildung 2.13).^[20]

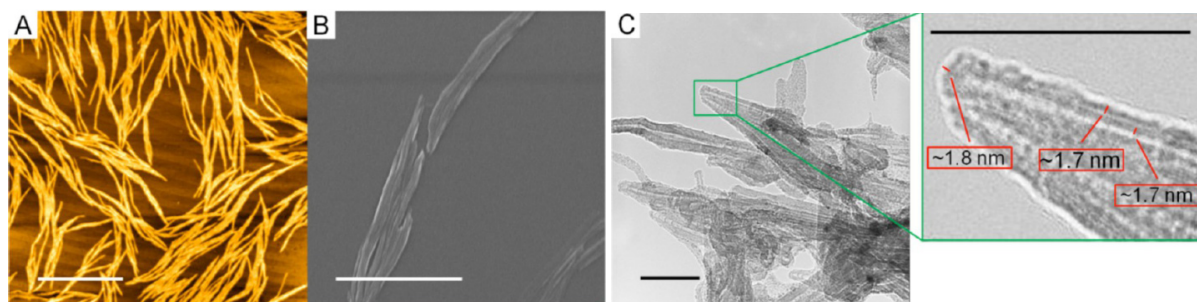


Abbildung 2.13: AFM- (A), SEM- (B) und TEM-Aufnahmen (C) einer 1 mM Lösung von **7** (DMSO). Reprinted with permission from ref. [20]. Copyright (2013) American Chemical Society.

In diesem Abschnitt wurden die Grundlagen des zwitterionischen Bindungsmotives und das Aggregationsverhalten von Molekülen vorgestellt, die aus einem oder mehreren dieser Bindungsmotive bestehen. Im nächsten Kapitel geht es um das zweite supramolekulare Bindungsmotiv, das Terpyridin.

2.3.2 Terpyridine

Als Metallkoordinationsstelle wird in dieser Arbeit ein funktionalisiertes 2,2':6',2''-Terpyridin (tpy) verwendet. Daher wird im Folgenden eine kurze Übersicht über dieses System gegeben. Eine Übersicht zu modernen Terpyridinsynthesen, sowie über Eigenschaften und Anwendungen der aus Terpyridineinheiten bestehender Systeme bietet das Buch „Terpyridine-Based-Materials: For Catalytic, Optoelectronic and Life Science Applications“ von U. S. Schubert, A. Winter, G. R. Newkome.^[21]

Die Struktur eines 2,2':6',2''-Terpyridin Moleküls ist in der folgenden Abbildung dargestellt:

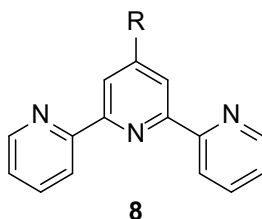


Abbildung 2.14: Struktur eines 2,2':6',2''-Terpyridins.

Die erste literaturbekannte Synthese wurde von G. Morgan und F. Burstal im Jahre 1932 beschrieben. Bei einer Umsetzung von Pyridin und wasserfreiem Eisenchlorid im Autoklaven bei einer Temperatur von 340 - 345 °C und einem Druck von 50 - 51 atm entstand das Terpyridingrundgerüst als eines von 20 Nebenprodukten. Schon damals fiel die Bildung eines violetten Komplexes mit Eisensalzen auf.^[22] Die gleichen Autoren präsentierten im Jahre 1937 Daten, die zeigten, dass eine Komplexbildung nicht nur mit Eisensalzen stattfindet, sondern auch mit Zink-, Cadmium-, Platin-, Nickel-, Rutheniumsalzen und vielen weiteren Metallsalzen.^[23]

Bei Terpyridinen handelt es sich um dreizählige Chelatliganden. Diese bilden meist 2:1 Komplexe mit einer oktaedrischen Komplexgeometrie. Aber auch 1:1 Komplexe mit z. B. Pt-, Pd-, Ag-Ionen sind möglich. Hierbei bildet sich eine quadratisch-planare Komplexgeometrie aus.^[24] Bei der Komplexbildung von Metallionen kommt es zu einer Rotation um die Einfachbindungen zwischen den Pyridineinheiten, sodass alle Stickstoffe auf eine Seite zeigen, wie in Abbildung 2.15 dargestellt.

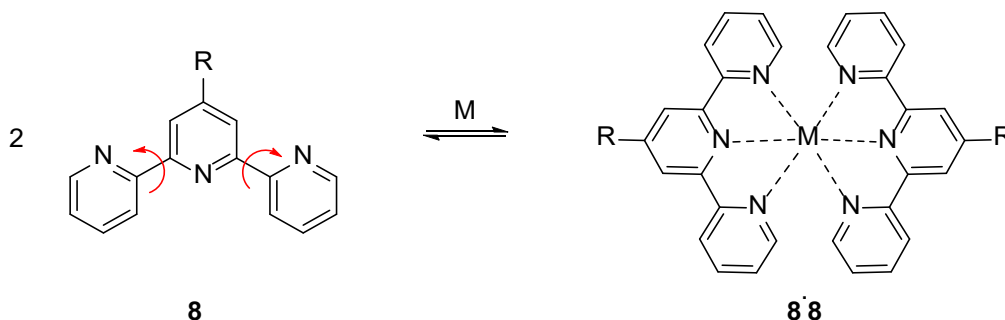


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung der Bildung eines 2:1 Komplexes **8·8** bestehend aus zwei Terpyridineinheiten **8** und einem Metallion M.

Die Stabilität der Komplexe hängt von den verwendeten Metallionen ab. Wenn von Stabilität gesprochen wird, muss zwischen der thermodynamischen und der kinetischen Stabilität unterschieden werden. Die Bindungskonstante eines Komplexes gibt nur an, ob ein Komplex thermodynamisch stabil ist oder nicht. Je höher der Wert ist, desto stabiler ist der Komplex. Die Kinetik gibt Informationen darüber, ob ein Komplex inert oder labil ist. Diese Information spiegelt die Halbwertszeit wider, die durch Ligandenaustauschreaktionen ermittelt werden kann. Eine kurze Halbwertszeit bedeutet, dass ein schneller Austausch stattfindet. In der nachfolgenden Tabelle sind einige Werte zusammengestellt.^[25]

Tabelle 1: Übersicht der thermodynamischen und kinetischen Stabilität einiger tpy-Metall-Komplexe. Reprinted with permission from ref. [25]. Copyright © 2005 Wiley Periodicals, Inc.

	Bindungskonstante (K ₁) in Wasser (M ⁻¹) ^[26]	Halbwertszeit des M(tpy) ₂ ²⁺ in Wasser (min) ^[27]
Fe ²⁺	1.3 x 10 ⁷	8400
Co ²⁺	2.5 x 10 ⁸	50
Ni ²⁺	5 x 10 ¹⁰	610
Zn ²⁺	1.0 x 10 ⁶	< 0.1

Von den gewählten Beispielen ist der Zinkkomplex der sowohl kinetisch als auch thermodynamisch instabilste Komplex. Die mit Abstand höchste kinetische Stabilität weist der Eisenkomplex auf mit einer Halbwertszeit von 8400 Minuten. Thermodynamisch ist der Komplex stabiler als der Zinkkomplex, jedoch gibt es auch hier deutlich stabilere Komplexe, wie z. B. den Nickelkomplex. Je nach potentieller Anwendung muss entschieden werden, welche Kombination aus thermodynamischer und kinetischer Stabilität gewünscht ist. Eine Möglichkeit, die gebildeten Komplexe zu zerstören und so eine gewisse Schaltbarkeit des Systems zu erhalten, ist, einen Liganden ins System einzubringen, der einen stabileren Komplex mit dem Metallion bildet als das Terpyridin. Geeignet hierfür sind z. B. mehrzählige Liganden wie z. B. HEEDTA.^[28] Des Weiteren sind einige der Komplexe bei bestimmten pH-Werten labil. So konnten *Lohmeijer* und *Schubert* feststellen, dass sowohl Eisen als auch Zinkkomplexe bei pH 1 und pH 13 nicht stabil sind, Ruthenium- und Nickelkomplexe hingegen schon.^[29]

Durch die Kombination unterschiedlicher Moleküle, die je eine Terpyridineinheit besitzen, oder durch Moleküle, die mehr als eine Terpyridineinheit besitzen, lassen sich supramolekulare Systeme aufbauen. In den letzten Jahrzehnten wurden unzählige Beispiele publiziert. Im Folgenden werden einige Systeme vorgestellt, die aus mit Linkern verknüpften Terpyridinen bestehen. Kombinationen mit anderen schaltbaren Bindungsstellen werden in den Kapiteln 2.4.1 und 2.4.3 vorgestellt. Detaillierte Übersichten können z. B. in dem bereits oben genannten Buch^[21] oder in diversen Übersichtsartikeln gefunden werden.^{[30],[31]}

Schmatloch et al. veröffentlichten 2002 Molekül **9**, in dem zwei Terpyridineinheiten über einen Diethylglykollinker miteinander verknüpft sind. Bei diesem Molekül gab es Hinweise, dass durch die Zugabe von FeCl_2 ein lineares Koordinationspolymer ausgebildet wurde. So lag die reduzierte Viskosität $(\eta_{\text{sp}}/c)_{\text{max}}$ mit 38 mL/g bei einer Konzentration von 3 mg/mL im selben Bereich wie für literaturbekannte lineare Koordinationspolymere. Des Weiteren konnten Filme aus Methanollösungen erzeugt werden, was ebenfalls als Hinweis für die Bildung von Koordinationspolymeren gewertet wurde. Die Schaltbarkeit mit einem Überschuss an HEDTA konnte ebenfalls gezeigt werden.^[28]

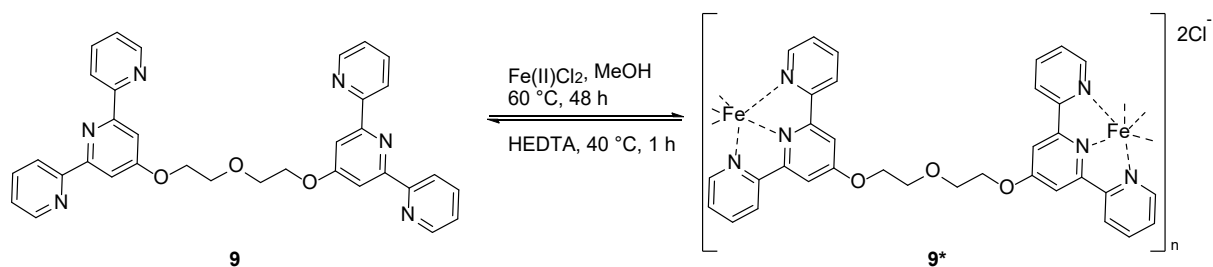


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung der Komplexierung von **9** mit FeCl_2 zu **9*** unter Ausbildung eines Koordinationspolymeren.

2003 wurde von Hofemeier et al. ein vergleichbares System hergestellt, in dem die Linkerlänge auf 179 Wiederholungseinheiten erhöht wurde. Anstatt Fe^{2+} -Ionen wurden hier Ru^{2+} -Ionen zur Ausbildung des Koordinationspolymers genutzt.

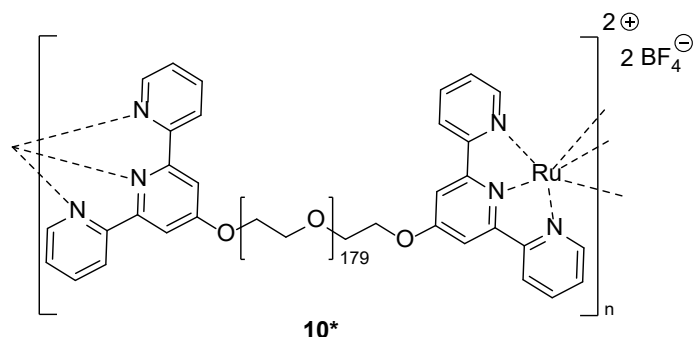


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung des Koordinationspolymers **10*** bestehend aus einem Molekül, in dem zwei Terpyridineinheiten über einen flexiblen PEG-Linker miteinander verknüpft sind und $\text{Ru}(\text{BF}_4)_2$.

Auch an diesem Beispiel konnte die Bildung von Koordinationspolymeren gezeigt werden. So wurde bei einer Konzentration von 18.5 mg/mL eine relative Viskosität von 5 gemessen, was ein eindeutiger Hinweis für das Vorliegen eines Polymers ist (Abbildung 2.18, links 4b). In diesem Fall konnte ebenfalls die Bildung von flexiblen Filmen beobachtet werden. Diese bestanden aus geordneten lamellaren Domänen, wie mittels AFM-Messung gezeigt wurde (Abbildung 2.18, rechts).^[32]

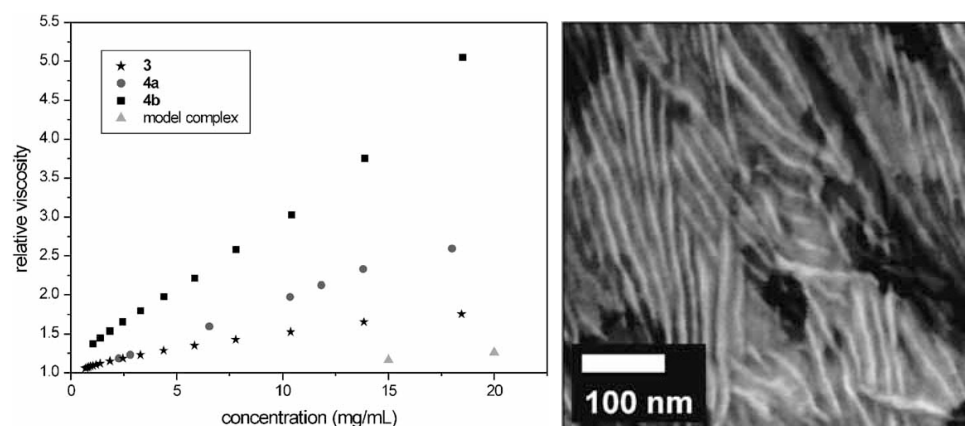
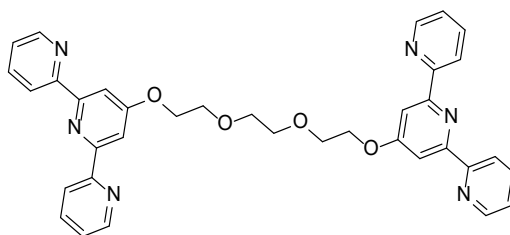


Abbildung 2.18: Auftragung der relativen Viskosität des Koordinationspolymers **10*** (hier: **4b**) gegen die Konzentration in mg/mL (links) und Phasenbild einer AFM-Messung des gebildeten flexiblen Films (rechts). Reprinted with permission from ref. [32]. Copyright © 2003 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Ebenfalls 2003 wurde von *Constable* ein System untersucht, in dem zwei Terpyridineinheiten über einen flexiblen Triethylglykollinker miteinander verknüpft sind. Die Metallkomplexierung erfolgte auch hier mit FeCl_2 . In diesem Fall wurde der Fortschritt der Komplexierung mittels DC kontrolliert.



11

Abbildung 2.19: Verknüpfung zweier Terpyridineinheiten über einen Triethylglykollinker.

Nach fünf Minuten konnte die Bildung von zwei mobilen Spots und einem stationären Spot beobachtet werden. Nach vier Tagen war nur noch ein mobiler und ein stationärer Spot zu sehen. Die Produkte wurden durch Zugabe von NH_4PF_6 gefällt und anschließend gereinigt. Mittels Säulenchromatographie wurden zwei Produkte isoliert und charakterisiert. Dabei unterschieden sich die ^1H -NMR-Signale nur in ihrer Verschiebung, was auf eine symmetrische Spezies hindeutet. Mittels Massenspektrometrie konnten mehrfach geladene Aggregate gefunden werden, deren Masse mit den folgenden zwei zyklischen Strukturen übereinstimmt (Abbildung 2.20).^[33]

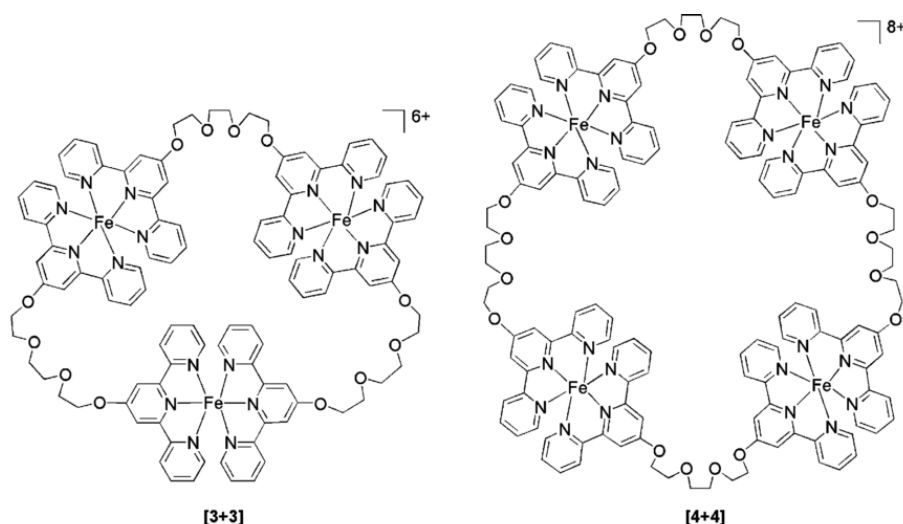


Abbildung 2.20: Vermutlich ausgebildete cyclische Strukturen bestehend aus drei bzw. vier Einheiten des Moleküls **11**. Reprinted from *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, 6, E. C. Constable, C. E. Housecroft, C. B. Smith, Self-assembly of two discrete polynuclear iron(II) metallomacrocycles from a ligand containing two 2,2':6',2''-terpyridine binding domains, 1011–1013, Copyright (2003), with permission from Elsevier.^[33]

In diesem Kapitel wurden grundlegende Eigenschaften der Terpyridineinheit und das Aggregationsverhalten von Molekülen bestehend aus diesen beschrieben. Im nächsten Abschnitt geht es nun um das dritte Bindungsmotiv, das funktionalisierte Perylenbisimid.

2.3.3 Funktionalisierte Perylenbisimide

Ein aktueller Übersichtsartikel aus dem Jahr 2016 mit dem Titel „Perylene Bisimide Dye Assemblies as Archetype Functional Supramolecular Materials“ von Würthner et al. gibt eine gute Übersicht über die Entwicklung der letzten Jahre.^[34]

Ein Perylenbisimid (PBI) ist formal aus einem elektronenreichen, polycyclischen Aromaten, der in 3,4- und 9,10-peri-Position mit elektronenziehenden Dicarboxylimid Gruppen versehen ist, zusammengesetzt. Es resultiert ein elektronenarmer Aromat, der im Wellenlängenbereich von ~ 525 nm absorbiert. Die generelle Struktur und Nummerierung ist in der folgenden Abbildung gezeigt.

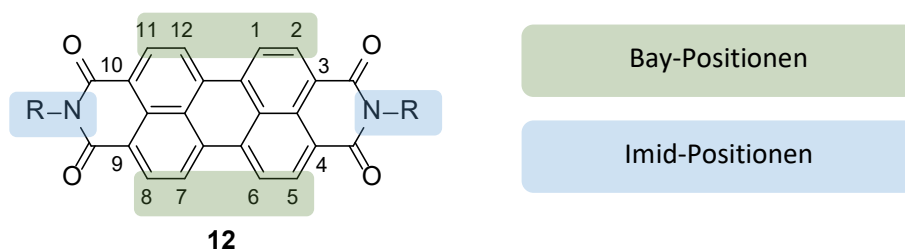


Abbildung 2.21: Schematische Darstellung eines PBIs sowie die Nummerierung und Positionsbezeichnung.

Die blau hinterlegten Positionen werden als Imid-Positionen bezeichnet und die grün hinterlegten als Bay-Positionen. Substituenten an den jeweiligen Positionen haben einen unterschiedlichen Einfluss auf

das Aggregationsverhalten und die Absorption sowie Fluoreszenz. Ein besonderer Fokus dieser Arbeit liegt in der Modifikation der 1- und 7- sowie der Imid-Positionen.

Wie sich anhand der Darstellung des LUMOs und des HOMOs in Abbildung 2.22 erkennen lässt, befinden sich an den Stickstoffen der Imid-Positionen Knotenebenen der Elektronendichteverteilung. Damit sind Substituenten an diesen Positionen elektronisch nicht mit dem konjugierten aromatischen System verknüpft und besitzen daher kaum Einfluss auf die Lage des Absorptionsmaximums.

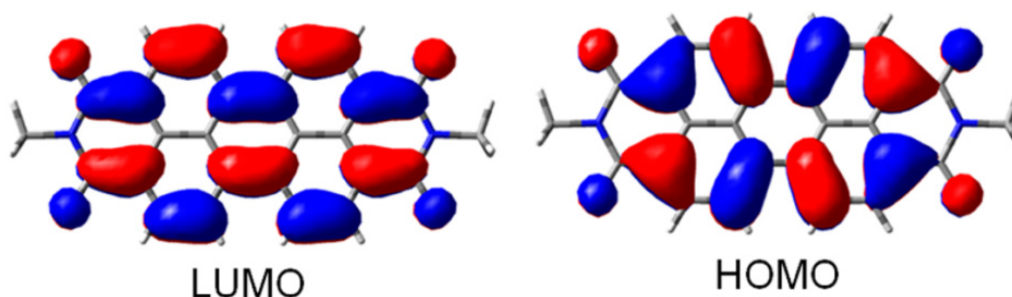


Abbildung 2.22: Darstellung des LUMOs und des HOMOs eines PBIs. Reprinted with permission from ref. [34]. Copyright © (2016) American Chemical Society.

Anders sieht es bei den Bay-Positionen aus. Durch die elektronische Verknüpfung besitzen hier die Substituenten einen signifikanten Einfluss auf das Absorptionsmaximum, in Abhängigkeit ihrer Möglichkeit, Elektronendichte ins System zu schieben oder aus dem System zu ziehen. Ist das PBI an beiden Positionen mit einem Bromid (**13**) substituiert, liegt das Absorptionsmaximum in Chloroform bei 525 nm. Liegt hingegen eine zweifachsubstituierte Thioether-Spezies vor (**14**), so erfolgt eine bathochrome Verschiebung zu 574 nm. Werden in den Bay-Positionen Amine eingeführt (**15**), so kann eine noch deutlichere bathochrome Verschiebung zu 703 nm beobachtet werden (Abbildung 2.23).^[35,36]

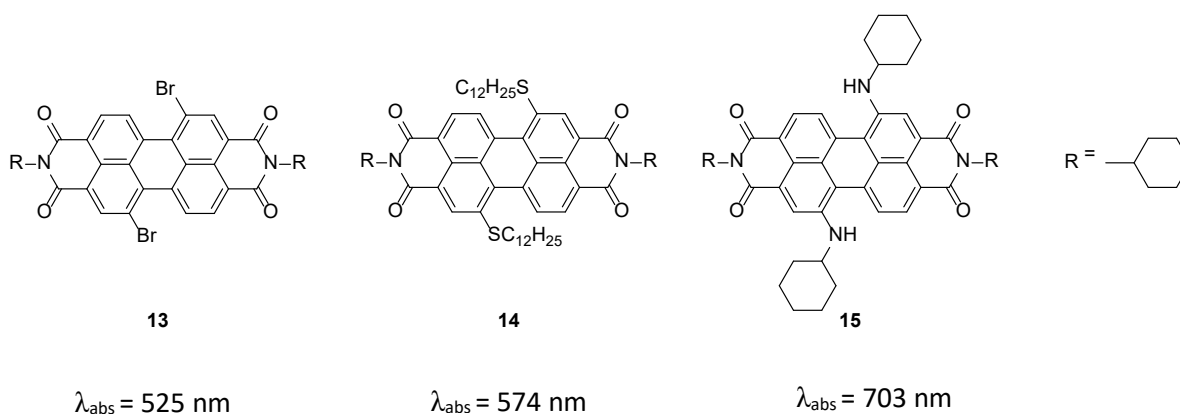


Abbildung 2.23: Absorptionsmaxima funktionalisierter PBIs in Abhängigkeit der Bay-Substituenten in Chloroform.^{[35],[36]}

Des Weiteren liegt das aromatische System in Abhängigkeit der Größe der Substituenten propellerartig verdreht vor. Beispielhaft ist dieser Effekt in der folgenden Abbildung anhand einer AM1 optimierten Geometrie für ein tetraphenylsubstituiertes PBI gezeigt.^[37]

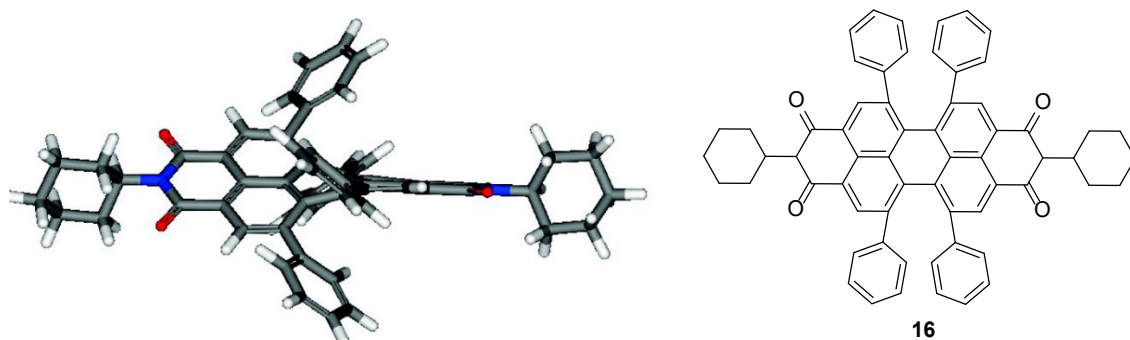


Abbildung 2.24: AM1 optimierte Geometrie für ein tetraphenylsubstituiertes PBI (l); Struktur zum Vergleich (r). Reprinted with permission from ref. [37]. Copyright © (2007) American Chemical Society.

Durch das verdrehte Vorliegen des PBI-Grundgerüsts wird die π - π -Stapelung erschwert. Dies konnte anhand der Gibbs Bindungsenergie entsprechend modifizierter Systeme gezeigt werden. So wurde die höchste Bindungsenergie mit $-\Delta G_{298}^0 = 40.9 \text{ kJ/mol}$ für ein in den Bay-Positionen unsubstituiertes PBI erhalten und die niedrigste Bindungsenergie mit $-\Delta G_{298}^0 = 23 \text{ kJ/mol}$ für ein vierfach phenylethersubstituiertes PBI.^{[38],[39]}

2.3.4 Aggregationsverhalten durch π - π -Stapelung

Wie schon am Ende des vorherigen Abschnitts erwähnt, sind PBIs auf Grund ihres ausgedehnten π -Elektronensystems in der Lage π - π -Stapel auszubilden. Im festen Zustand konnte dies mittels Röntgenkristallstrukturen für unterschiedlich modifizierte PBIs nachgewiesen werden. Dabei wurde eine Distanz von 3.34 und 3.55 Å gemessen (Abbildung 2.25).^[39,40] Es findet nicht unbedingt eine perfekte Überlappung der π -Systeme statt, sondern das zweite aromatische System kann sich in x- oder y-Richtung verschoben anordnen. Dieser Effekt ist abhängig von den vorhandenen Substituenten.

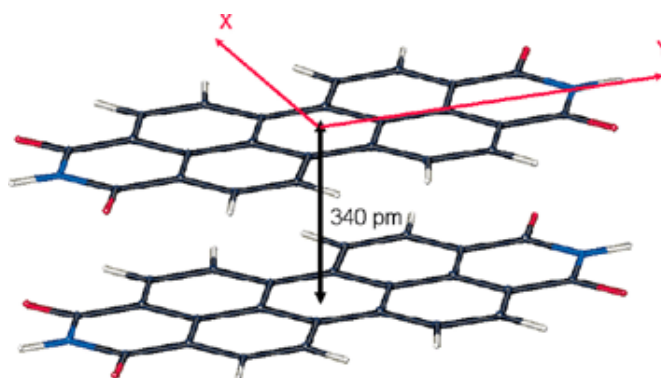


Abbildung 2.25: π - π -Stapelung zweier PBIs unter Angabe der Distanz. Reproduced from Reference [39] with permission of The Royal Society of Chemistry.

In Lösung lässt sich das Aggregationsverhalten mittels UV/Vis-Spektroskopie analysieren. Einige generelle Trends werden anhand der nachfolgenden Abbildung erläutert.

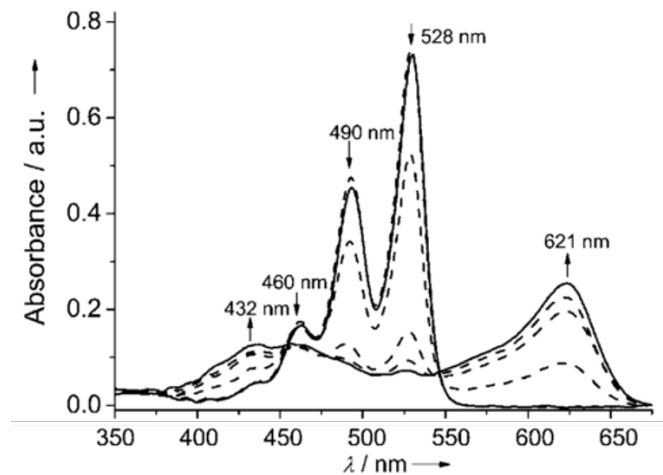


Abbildung 2.26: Änderung des UV/Vis-Spektrum in Abhängigkeit des Lösungsmittelgemisches Methylcyclohexan/Chloroform (40:60 durchgezogen gezeichnet nach 70:30 gestrichelt gezeichnet). Die Pfeile zeigen die Änderung des Spektrums bei einer Erhöhung des Methylcyclohexangehalts an ($c = 10 \mu\text{M}$). Reprinted with permission from ref. [41]. Copyright © 2008 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Dargestellt ist hier wie sich das UV/Vis-Spektrum in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittelgemisches Methylcyclohexan/Chloroform 40:60 bis 70:30 ändert. Chloroform ist ein gutes Lösungsmittel für das π -Elektronensystem des PBIs, daher werden bei einem hohen Chloroformgehalt keine Aggregate gebildet. Bei Methylcyclohexan verhält es sich genau andersherum, sodass die Bildung von Aggregaten begünstigt ist. Unter den Startbedingungen Methylcyclohexan/Chloroform 40:60 ist die vibronische Feinstruktur des PBI-Systems im Bereich von 400 – 550 nm gut zu erkennen. Diese entspricht einem S_0 - S_1 -Übergang eines isolierten PBI-Chromophors. Bei Erhöhung des Methylcyclohexangehalts werden die Banden deutlich breiter, die Intensität nimmt ab und die vibronische Feinstruktur geht verloren. Dies sind deutliche Indizien für die Aggregation des Systems. Gleichzeitig entsteht eine neue bathochrom verschobene Bande. Ob eine hypsochrome oder eine bathochrome Verschiebung der Bande stattfindet, ist hierbei abhängig von der gebildeten Aggregatstruktur.^[41] Generell lassen sich zwei Aggregationsformen, die sogenannten H-Aggregate und die J-Aggregate, unterscheiden. Diese sind schematisch in Abbildung 2.27 dargestellt.

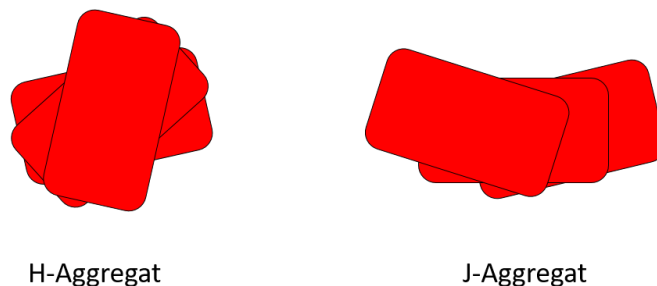


Abbildung 2.27: Schematische Darstellung von H- und J-Aggregaten.

Bei den H-Aggregaten sind die aromatischen Systeme übereinandergestapelt, aber durch Rotation leicht verdreht. Bei den J-Aggregaten sind die einzelnen Moleküle longitudinal zueinander verschoben angeordnet. Welche Struktur ausgebildet wird, scheint unter anderen von den Substituenten in den Bay- und Imid-Positionen abzuhängen, lässt sich aber nicht mit Sicherheit vorhersagen. Im UV/Vis-Spektrum äußert sich die Bildung von H-Aggregaten durch eine hypsochrome Verschiebung und die Bildung von J-Aggregaten durch eine bathochrome Verschiebung.

2.3.5 Spezialfall Wasser

Aufgrund besonders starker hydrophober Wechselwirkungen in Wasser neigen PBI-Systeme in diesem Lösungsmittel stark zur Aggregation und sind daher häufig unlöslich. In den letzten Jahren wurden aber einige modifizierte PBIs publiziert, die in Wasser löslich sind. Um eine Löslichkeit der Moleküle in Wasser zu gewährleisten, können PBIs z. B. mit PEG-Ketten,^[42] quartären Aminen^[43] oder freien Säure-Funktionalitäten^[44] modifiziert werden.

Jouault et al. stellten 2012 unter anderem folgende zwei mit PEG-Ketten in Imid-Position modifizierte PBI Moleküle vor:

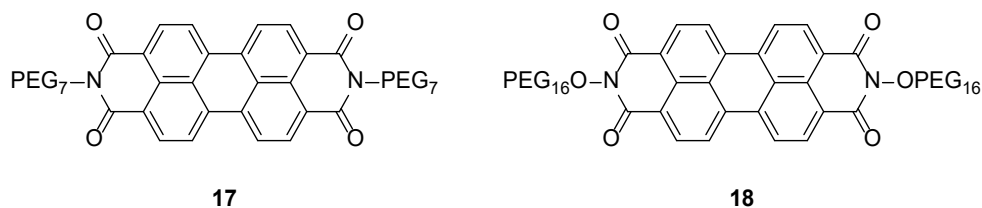


Abbildung 2.28: Mit PEG-Ketten unterschiedlicher Länge modifizierte PBIs **16** und **17**.

In wässriger Lösung kam es gemäß nachfolgender Abbildung zur Bildung primärer Stapel, die auf Grund von π - π -Stapelwechselwirkungen zusammengehalten wurden. Diese aggregierten weiter zu sphärischen Partikeln, die durch weitere Wechselwirkungen der PEG-Ketten untereinander sowie dem hydrophoben Effekt stabilisiert wurden.^[42]

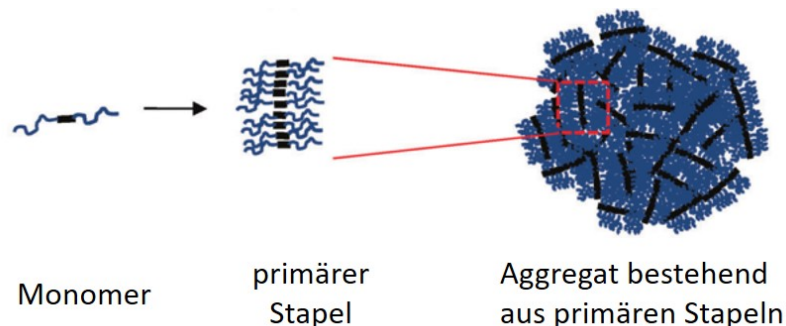
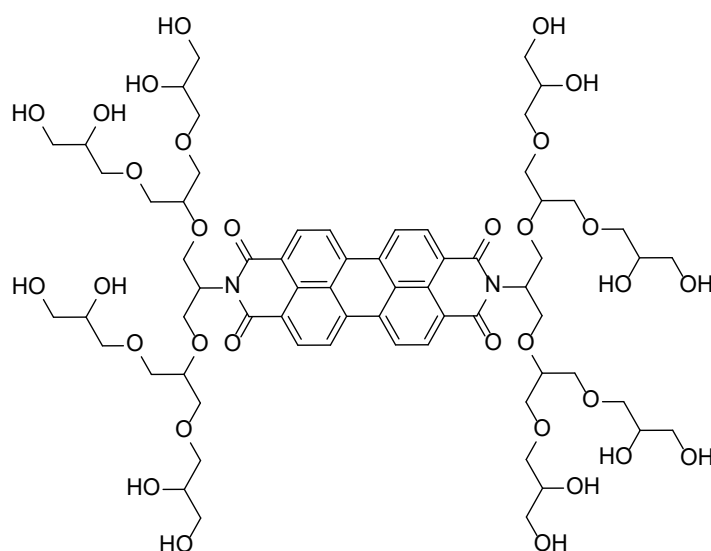


Abbildung 2.29: Bildung größerer Aggregate bestehend aus primären π - π -Stapeln. Adapted from Ref. [42] with permission from the PCCP Owner Societies.

Eine Aggregation der PBI-Moleküle über π - π -Stapelwechselwirkungen ist aber je nach Anwendung nicht immer erwünscht, da sie meist zum Fluoreszenzquenching führt. Ein möglicher Ansatz dies zu Umgehen ist die Verwendung von sterisch anspruchsvollen Substituenten in den Bay- oder Imid-Positionen. 2010 wurde z. B. von *T. Heek* et al. eine Untersuchung mit Polyglyceroldendrimeren unterschiedlicher Generation durchgeführt. In der nachfolgenden Abbildung ist beispielhaft ein mit einem G2-Dendrimer modifiziertes PBI **19** gezeigt.



19

Abbildung 2.30: Ein mit G2-Dendrimer modifiziertes PBI **19**.

Durchgeführte UV/Vis-Messungen im Konzentrationsbereich von 10^{-4} - 10^{-6} M zeigten bei höherer Konzentration die aggregierte Spezies. Bei niedrigerer Konzentration war jedoch deutlich das Spektrum des Monomeren zu erkennen. Das Molekül mit einem Dendron der dritten Generation zeigte im untersuchten Bereich hingegen nur noch die monomere Spezies an. Die Fluoreszenzquantenausbeute erreichte ihren maximalen Wert mit 98.9 % allerdings erst bei der Verwendung des G4-Dendrons. ^[45] Es lässt sich also festhalten, dass auch die starken hydrophoben Wechselwirkungen keine Rolle mehr spielen, wenn der sterische Anspruch der Seitenketten nur groß genug wird.

Bisher wurden nur Systeme beschrieben, die je ein Bindungsmotiv besitzen. Im Folgenden geht es um Kombinationen aus zwei Bindungsmotiven.

2.4 Kombination von je zwei Bindungsmotiven

Eine Kombination von allen drei Bindungsmotiven in einem Molekül ist bisher nicht literaturbekannt. Es gibt aber Systeme, die zwei der beschriebenen Bindungsstellen miteinander kombinieren. Einige dieser Systeme werden im Folgenden exemplarisch vorgestellt.

2.4.1 Kombination aus PBI und Terpyridin

Die ersten literaturbeschriebenen Kombinationen aus einem Perylenbisimid und einer bzw. zweier Terpyridineinheiten, die über die Imidposition verknüpft wurden, wurden 2005 von *Dobrowa et al.* veröffentlicht.^[46] Die Moleküle sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

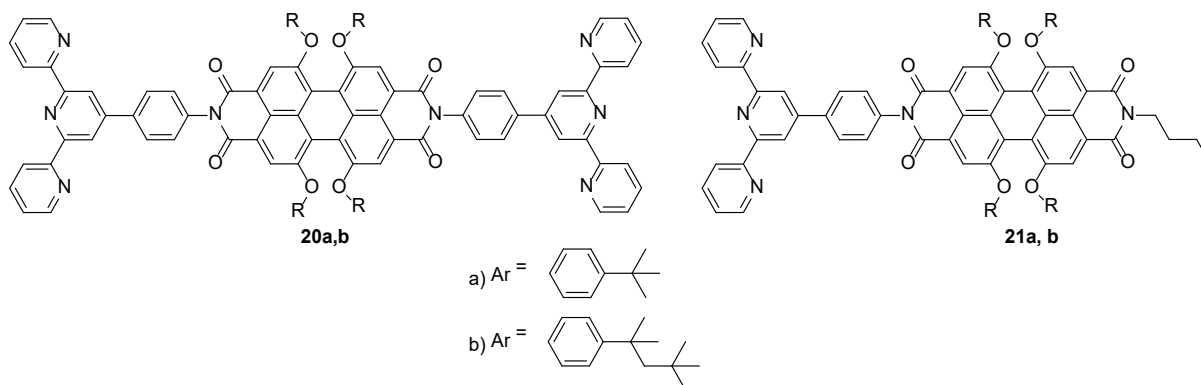


Abbildung 2.31: Ein mit zwei bzw. einer Terpyridineinheit(en) funktionalisiertes PBI **20a,b** und **21a,b**.

Die meisten Untersuchungen wurden mit Zn^{2+} -Ionen durchgeführt, da es mit diesen zur Bildung von thermodynamisch stabilen aber kinetisch labilen Komplexen kommt. Diese Kombination sollte die Bildung von möglichst langen Koordinationspolymersträngen begünstigen. Aber auch der Einfluss von Cu^{2+} - und Fe^{2+} -Ionen wurde untersucht. Dabei konnte die Komplexbildung mittels UV/Vis-Spektroskopie, ITC-Messungen und ^1H -NMR-Spektroskopiestudien belegt werden. Im Falle der Kombination des ditopischen Moleküls **20a** und Zn^{2+} -Ionen wurde gemessen, dass die Kettenlänge eines Stranges etwa zehn Wiederholungseinheiten entspricht. In Abbildung 2.32 ist eine der gemessenen AFM-Aufnahmen des Polymers gezeigt.

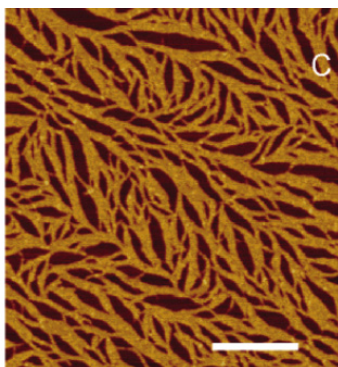


Abbildung 2.32: AFM-Aufnahme des Polymers bestehend aus **20a** und Zn^{2+} -Ionen. Die Probe wurde mittels spincoating auf eine Mica-Oberfläche aufgebracht ($c = 1 \text{ mM}$, DMF). Maßstab 250 nm. Reprinted with permission from *Macromolecules* **2005**, *38*, 1315-1325. Copyright © (2005) American Chemical Society.^[46]

Sehr deutlich lässt sich die faserartige Struktur der gebildeten Aggregate erkennen. Die Höhe der Aggregate lag bei 1.6 nm. Dies war in guter Übereinstimmung mit der Höhe eines berechneten Stranges, die je nach Konformation zwischen 1 und 2 nm lag (Abbildung 2.33).^[46]

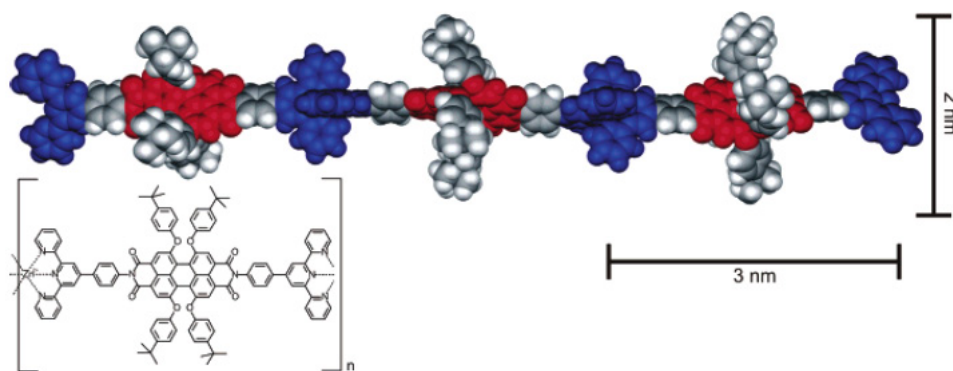


Abbildung 2.33: Gemodelte Struktur (Fujitsu Quantum CAChe 5.2, MM3 Kraftfeld) aus drei Wiederholungseinheiten zur Bestimmung der Dimensionen; PBI in Rot; $\text{Zn}(\text{tpy})_2$ in Blau. Reprinted with permission from ref. [46]. Copyright © (2005) American Chemical Society.

Die Länge eines Stranges konnte mittels AFM auf ~ 50.1 nm bestimmt werden. Bei der berechneten Länge von 3 nm würde diese dann aus ~ 15 Wiederholungseinheiten bestehen, was in guter Übereinstimmung mit den ^1H -NMR-Spektroskopiedaten war. Somit konnte ein fluoreszentes supramolekulares Polymer charakterisiert werden.

In dem nachfolgend vorgestellten Beispiel von Golubkov et al. von 2009 erfolgte die Verknüpfung über die Bay-Positionen an das Grundgerüst. Das hergestellte Molekül ist in Abbildung 2.34 gezeigt.

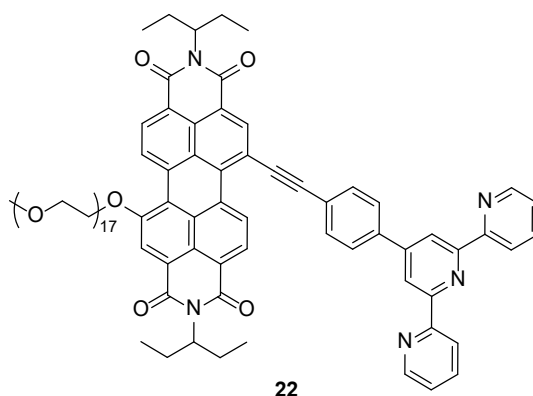


Abbildung 2.34: Kombination eines PBIs und einer Terpyridineinheit über die Bay-Position.

Das System wurde nach Zugabe von Metallsalzen in einer Wasser-THF-Mischung (9:1) mittels Cryo-TEM-Messungen untersucht. Als Metalle wurden $[\text{Pd}(\text{MeCN})_3\text{Cl}]\text{OTf}$, $[\text{Pt}(\text{MeCN})_3\text{Cl}]\text{OTf}$ und AgOTf verwendet. Ein Unterschied bei der Verwendung dieser Metalle im Vergleich zum vorangegangenen Beispiel ist, dass diese quadratisch planare 1:1 Komplexe ausbilden. Durch die Zugabe des Pd-Salzes wurden röhrenartige Strukturen mit einem Durchmesser von 4.7 ± 0.4 nm, einem internen Durchmesser von 1.1 ± 0.2 nm und einer Wandstärke von 1.8 ± 0.2 nm erhalten. Die Cryo-TEM-Aufnahme sowie ein Modell, das zeigt wie so eine Röhre aufgebaut sein könnte, sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

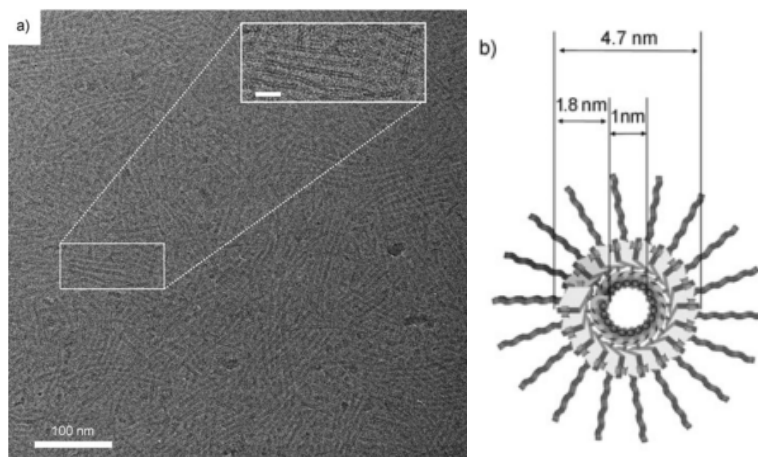


Abbildung 2.35: (a) Cryo-TEM-Aufnahme der gebildeten Röhren, bestehend aus **22** und $[\text{Pd}(\text{MeCN})_3\text{Cl}]\text{OTf}$, (b) möglicher schematischer Aufbau einer Röhre. Reprinted with permission from ref. [47]. Copyright © 2009 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Bei diesem Aufbau wurde davon ausgegangen, dass die PEG-Ketten nach außen wegzeigen und die kationischen Pd-Zentren nach innen zeigen. Wurde anstatt des Pd-Salzes das Pt-Salz verwendet änderte sich die Morphologie signifikant. So wurden hauptsächlich vesikelartige Strukturen mit einem mittleren Durchmesser von 26 nm erhalten. Die größten Vesikel wiesen einen Durchmesser von 72 nm auf. Als Grund für die geänderte Aggregation wurden Pt-Pt Wechselwirkungen zwischen Pt-tpy-Komplexen angenommen.^[47]

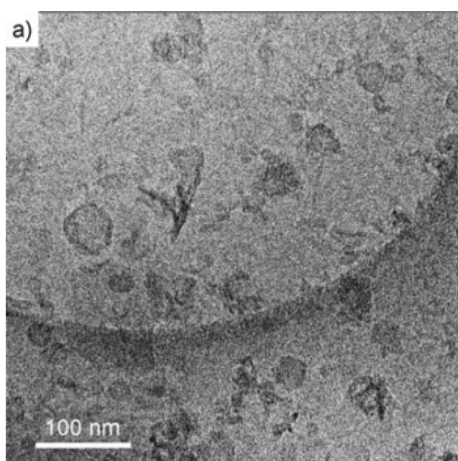


Abbildung 2.36: Cryo-TEM-Aufnahme der vesikelartigen Strukturen des Pt-Komplexes von **22**. Reprinted with permission from ref. [47]. Copyright © 2009 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Weitere Literatur über die Kombinationen dieser beiden Bindungsstellen kann unter folgenden Referenzen gefunden werden.^[24,48,49]

Nachdem in diesem Abschnitt ausgewählte Beispiele vorgestellt wurden, in denen Terpyridineinheiten an ein PBI-Kern angebracht wurden, geht es im nächsten Kapitel um Kombinationen aus zwitterionischer Einheit und PBI-Grundgerüst.

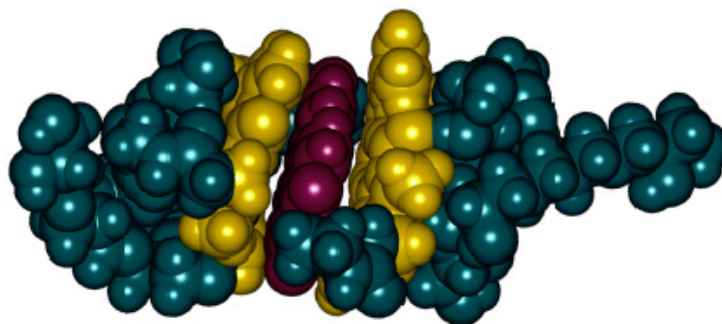


Abbildung 2.38: Gestapelte Sandwich Struktur. Zwitterion (Gelb), PBI (Rot), Dendrimer (Grün-blau).^[50]

Die Dissertation von I. Krebs beschäftigte sich mit der Synthese unterschiedlicher Kombinationen aus zwitterionischer- und PBI-Einheit. Dabei wurden sowohl Kombinationen aus einer zwitterionischen und einer PBI-Einheit als auch die Kombination aus zwei zwitterionischen Einheiten und einer PBI-Einheit untersucht. Die Verknüpfung dieser Einheiten erfolgte entweder über die Bay- oder die Imid-Positionen. Im Folgenden werden einige wesentliche Ergebnisse dieser Arbeit vorgestellt. Zwei der hergestellten und untersuchten Moleküle sind in Abbildung 2.39 dargestellt.

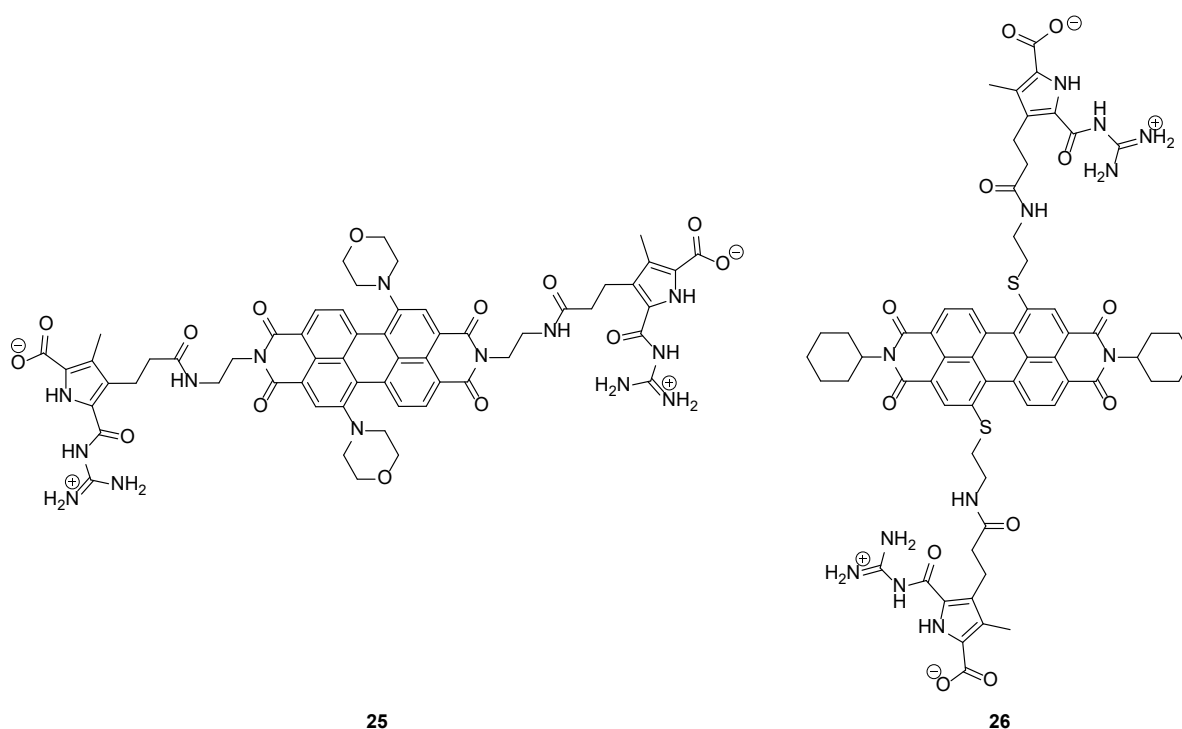


Abbildung 2.39: Zwei der von Krebs synthetisierten Systeme, bestehend aus je zwei zwitterionischen Einheiten an ein PBI-Grundgerüst.

Die gebildeten Aggregate wurden mittels UV/Vis-, AFM- und HIM-Messungen untersucht. Aufgrund des Vorhandenseins von zwei zwitterionischen Einheiten wurden lineare Aggregate erwartet, die sich mittels π - π -Stapelung übereinander lagern sollten. Schon das UV/Vis-Spektrum sah für PBIs ungewöhnlich aus und erinnerte eher an das Spektrum einer monomeren PBI-Einheit. Mittels AFM-

und HIM-Messungen konnten aber netzwerkartige Strukturen erkannt werden, die auf linearen Strängen basierten (Abbildung 2.40).

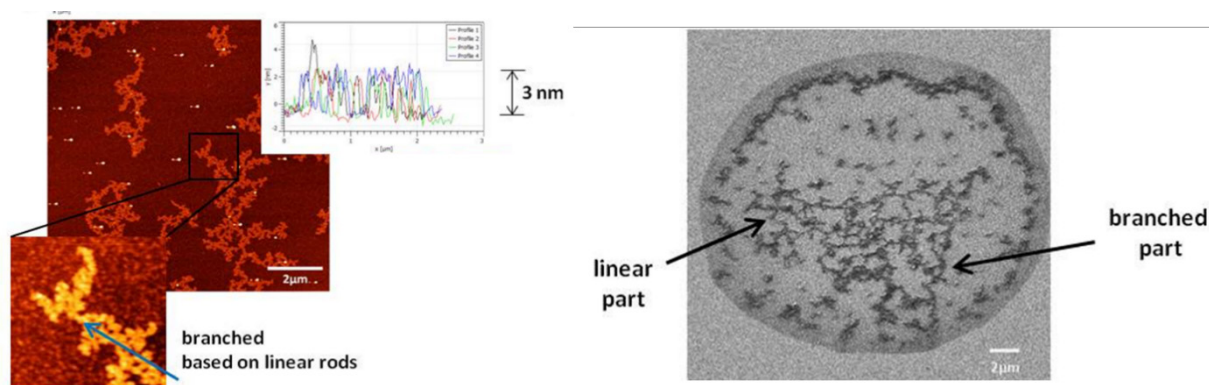


Abbildung 2.40: Aufnahmen des in Imid-Position verknüpften Moleküls **25**. 0.25 mM in DMSO. AFM-Aufnahme (I), HIM-Aufnahme (r).^[51]

Mithilfe von molekularen Modellrechnungen wurde ein Modell für die Ausbildung der einzelnen Stränge entwickelt. Dabei stellte sich heraus, dass ein abwechselnder Stapel aus PBI und zwitterionischen Dimer begünstigt zu sein scheint, ähnlich wie in der Arbeit von *Merschky* bereits vermutet wurde. In diesem Fall konnte die mittels AFM-Messung bestimmte Höhe des gemessenen Aggregates von etwa 3 nm mit den Dimensionen eines Doppelstranges korreliert werden. Eine weitere Besonderheit, die das Molekül betraf, welches an den Bay-Positionen mit den zwitterionischen Einheiten verknüpft ist, war ein Alterungsprozess. So wurde mittels AFM-Messungen beobachtet, dass eine frisch angesetzte Lösung die Bildung von netzwerkartigen Strukturen zeigte, nach einer Woche hingegen nur noch kleinere ungeordnetere Fragmente erkennbar waren. Einige Wochen später konnten hingegen wieder netzwerkartige Strukturen beobachtet werden.

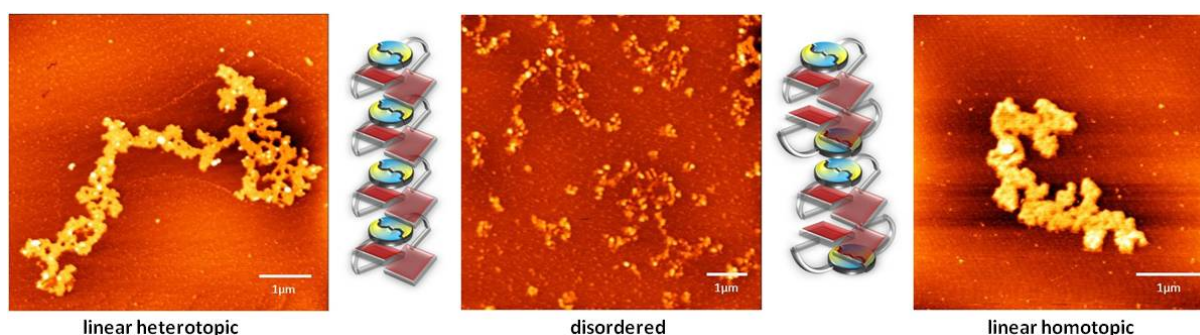


Abbildung 2.41: Höhenbilder des über die Bay-Position verlinkten Moleküls **26** bei $c = 250 \mu\text{M}$ in DMSO. Frische Lösung (I), Lösung nach einer Woche (m) und nach einem Monat (rechts). Zwischen den Bildern ist jeweils eine schematische Darstellung der vorliegenden Aggregate gezeigt.^[51]

Dieser Alterungsprozess wurde damit erklärt, dass es erst zur Ausbildung eines Stranges kam, in dem jeweils ein PBI-System über ein zwitterionisches Dimer gestapelt war, der sich jedoch mit der Zeit in

die energetisch günstigere Anordnung umlagert, in der zwei gestapelte PBI-Systeme über zwei gestapelte zwitterionische Einheiten angeordnet waren.^[51]

Nachdem in diesem Kapitel auf die gebildeten Aggregate von Molekülen eingegangen wurde, die eine oder mehrere zwitterionische Einheiten mit einem PBI-Grundgerüst kombinieren, geht es im folgenden Abschnitt um die noch fehlenden Kombinationen einer oder mehrerer zwitterionischer Einheiten mit einer oder mehrerer Terpyridineinheiten.

2.4.3 Kombinationen aus Zwitterion und Terpyridin

Das erste literaturbekannte Beispiel für die Kombination eines Guanidiniocarbonylpyrrolcabroxylat-Zwitterions und einer Terpyridineinheit wurde 2009 von G. Gröger et al. veröffentlicht (Abbildung 2.42).

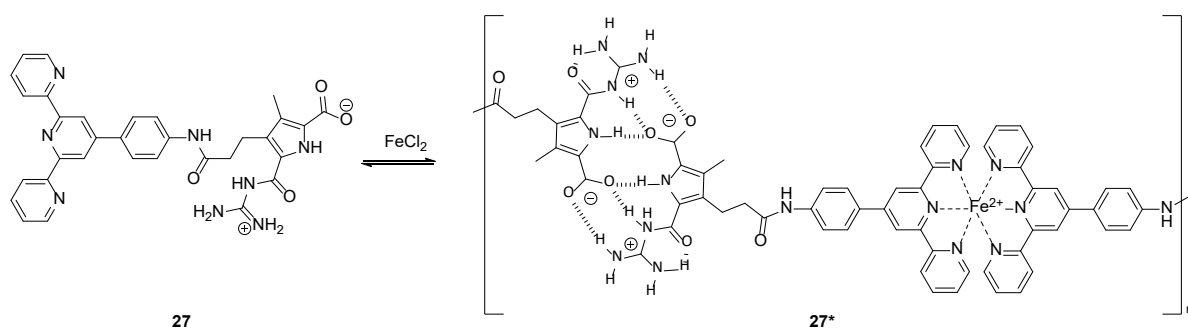


Abbildung 2.42: Erste veröffentlichte Kombination aus Guanidiniocarbonylpyrrolcabroxylat-Zwitterion und einer Terpyridineinheit.

Nach der Zugabe von FeCl_2 zu der zwitterionischen Einheit **27** konnte in ersten Messungen der Nachweis für die Bildung supramolekularer Polymerstränge mittels AFM-Messungen auf einer Mica- und HOPG-Oberfläche erbracht werden. Die Polymerstränge wiesen eine Länge von mehreren 100 nm auf (Abbildung 2.43).^[52]

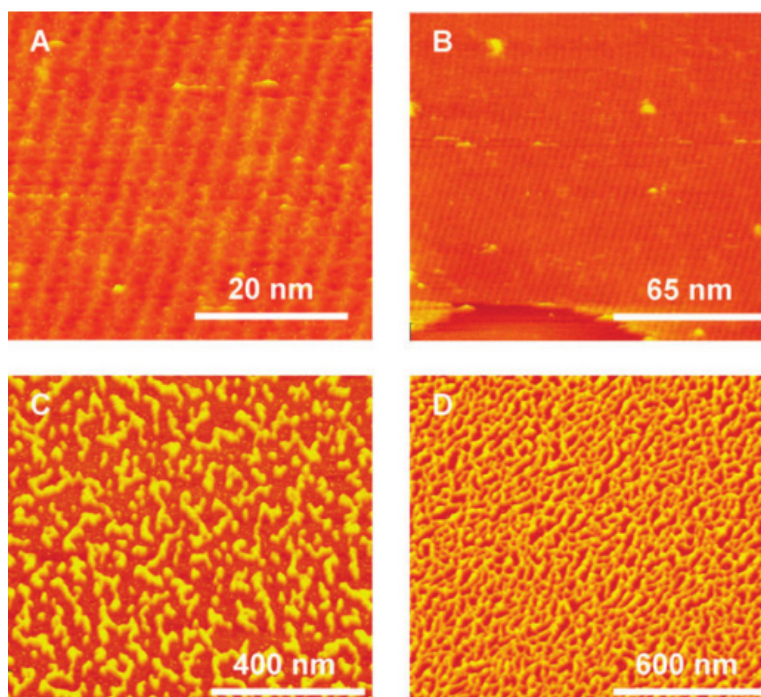


Abbildung 2.43: AFM-Aufnahmen des supramolekularen Polymers **27*** auf einer HOPG-Oberfläche (A, B) und auf einer Mica-Oberfläche (C, D); A, B, C: $c = 0.1 \text{ mM}$, D: $c = 0.3 \text{ mM}$ in DMSO. Reproduced from Ref. [52] with permission of The Royal Society of Chemistry.

In weiteren Untersuchungen, die 2011 veröffentlicht wurden, konnten mittels Viskositäts- und TEM-Messungen Rückschlüsse auf einen Ring-Ketten-Mechanismus gezogen werden. So zeigt sich ein deutlicher Knick bei der Auftragung der spezifischen Viskosität gegen die Konzentration bei ca. $400 \mu\text{M}$, was ein Hinweis für eine geänderte Aggregationsform ist. Des Weiteren zeigten TEM-Aufnahmen unterhalb dieser Konzentration cyclische Strukturen und oberhalb lineare Stränge. Dies wird in der folgenden Abbildung gezeigt.

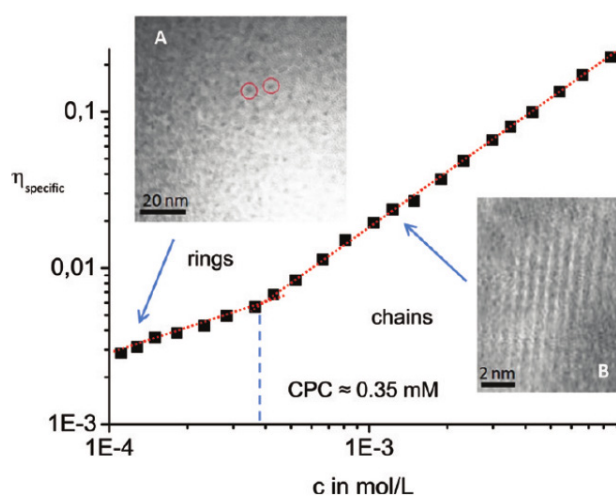


Abbildung 2.44: Doppellogarithmische Auftragung der spezifischen Viskosität einer Lösung des Aggregates **27*** in DMSO gegen die Konzentration. Die TEM-Aufnahmen wurden bei $c < 0.1 \text{ mM}$ (A) und bei $c > 1 \text{ mM}$ (B) (DMSO) gemessen und zeigen die unterschiedlichen gebildeten Aggregate. Reprinted with permission from ref. [53]. Copyright (2011) American Chemical Society.

Dabei wurde bei niedrigen Konzentrationen von der Bildung kleinerer Zyklen, bestehend z. B. aus zwei oder vier Molekülen, ausgegangen, die sich ab einer kritischen Konzentration zu linearen Strängen umlagerten. Diese linearen Stränge konnten sich dann bei entsprechender Konzentration zu globulären Aggregaten zusammenlagern. Des Weiteren wurde die Schaltbarkeit der supramolekularen Polymerbildung gemäß der nachfolgend gezeigten Abbildung durch Säure/Base- bzw. Metall/HEEDTA-Zugabe über mehrere Zyklen mittels UV/Vis-Spektroskopie und Viskositätsmessungen gezeigt.

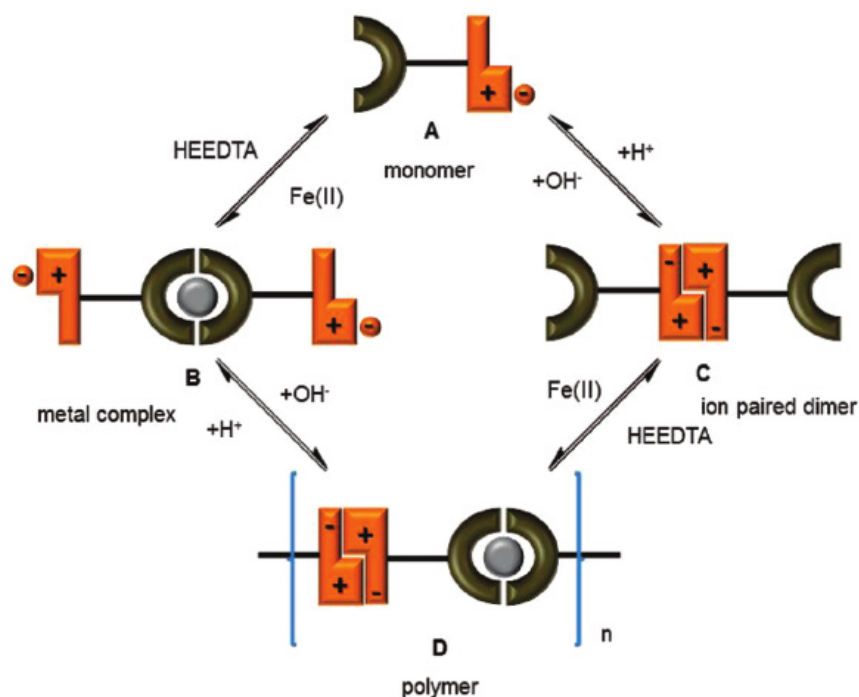


Abbildung 2.45: Schematische Darstellung der Schaltbarkeit des Moleküls **27** mittels Säure/Base und Fe(II) und HEEDTA. Zwitterionische Bindungsstelle (Orange), Metallkoordinationsstelle (Grün) und Metall (Grau). Reprinted with permission from ref. [53]. Copyright (2011) American Chemical Society.

K. Grossert stellte 2016 in ihrer Dissertation fünf weitere Beispiele für die Kombination von Terpyridineinheiten mit Guanidiniocarbonylpyrrolcaboxylat-Zwitterionen vor, die vergleichend untersucht wurden. Der wesentliche Unterschied zu den vorher gezeigten Systemen besteht darin, dass jeweils drei Bindungsstellen in einem Molekül miteinander kombiniert wurden. Also entweder zwei Terpyridineinheiten und eine zwitterionische Einheit oder zwei zwitterionische Einheiten und eine Terpyridineinheit. Im Folgenden werden die wesentlichen Ergebnisse zu einem ausgewählten System vorgestellt, in dem zwei Terpyridineinheiten mit einer zwitterionischen Einheit verknüpft sind (Abbildung 2.46)

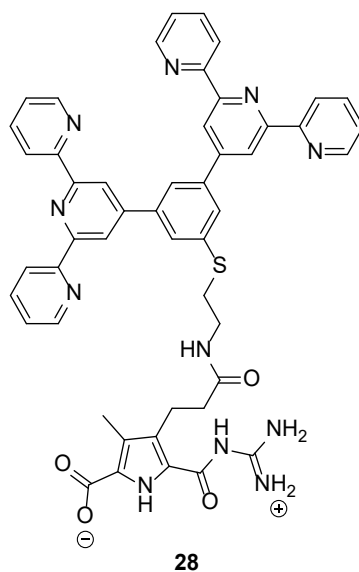


Abbildung 2.46: Kombination aus zwei Terpyridineinheiten und einer zwitterionischen Einheit.

Die Aggregation des Moleküls **28** wurde auf unterschiedlichste Weise untersucht. So wurden unter anderem AFM-, HIM- und Viskositätsmessungen durchgeführt. In Abbildung 2.47 sind eine AFM- und HIM-Messung des Zwitterions + FeCl₂ (a) und b)) und die des TFA-Salzes + FeCl₂ (c) und d)) gezeigt. Lagen sowohl zwitterionische Form als auch Metallionen vor, wurden dichte 3D-netzwerkartige Strukturen mit einer Länge von mehreren µm ausgebildet. Wurde die zwitterionische Bindungsstelle durch Zugabe von Säure protoniert, lagen nur noch lineare Aggregate vor. Dies wurde damit erklärt, dass nur noch die zwei Terpyridineinheiten eine Aggregation hervorrufen. Aufgrund ihrer Geometrie konnten diese nur intermolekulare Dimere ausbilden, was zu linearen Aggregaten führte.

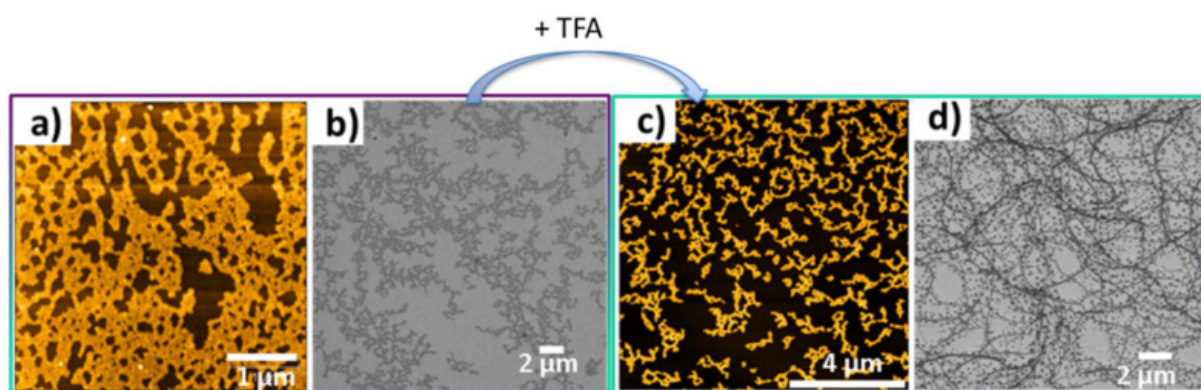


Abbildung 2.47: a) und b) AFM- und TEM-Aufnahme des Zwitterions **28** + FeCl₂ bei c = 0.3 mM, c) und d) AFM- und TEM-Aufnahme des TFA-Salzes von Molekül **28** + FeCl₂ bei c = 0.3 mM und c = 1 mM, jeweils in DMSO.^[54]

Dies stellt einen signifikanten Unterschied zu dem vorgestellten System von Gröger et al. dar, da dort aufgrund des Vorhandenseins von nur zwei Bindungsstellen lediglich zwischen linearem Aggregat und Dimer geschaltet werden konnte. Bei dem von Grossert gezeigten System konnten bei Konzentrationen von 0.1 mM mittels AFM- und TEM-Messungen Ringstrukturen nachgewiesen

werden, die mittels molekularer Modellrechnungen mit Aggregaten bestehend aus sechs Molekülen korreliert werden konnten (Abbildung 2.48).

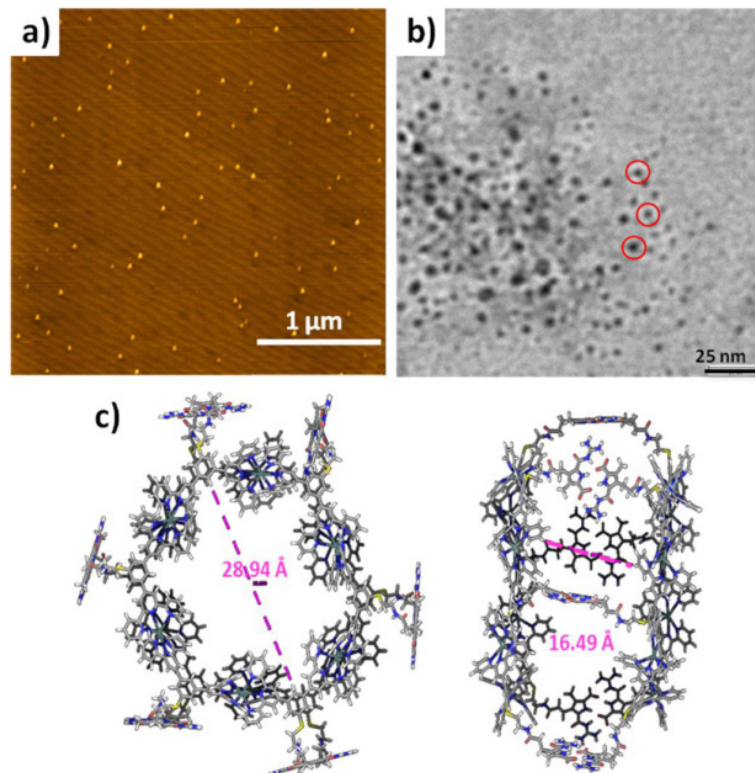


Abbildung 2.48: Aufnahmen der cyclischen Aggregate bei $c = 0.1 \text{ mM}$ a) AFM-Aufnahme, b) TEM-Aufnahme, c) Modellrechnung.^[54]

Somit gab es auch bei diesem System, ähnlich wie bei Gröger, Hinweise für das Vorliegen eines Ring-Ketten-Polymerisationsmechanismus. Ab einer Konzentration von 135 µM kam es zur Bildung stabiler Gele, die mittels Temperatur, Säure/Base- sowie Metall/Chelator- Zugabe geschaltet werden konnten. Das hier vorgestellte System konnte also gezielt durch externe Stimuli zwischen den Aggregationszuständen, Monomer, Dimer, lineares Polymer und 3D-netzwerkartiges Polymer geschaltet werden.^[54]

Die vorgestellten Arbeiten zeigen, dass sowohl die einzelnen Bindungsmotive, als auch Kombinationen von zwei Bindungsmotiven interessante Eigenschaften haben und zur gezielten Aggregatbildung genutzt werden können. Daraus resultiert die im Folgenden vorgestellte Zielsetzung meiner Arbeit zur Kombination von allen drei Bindungsmotiven in einem Molekül.

3 Durchführung und Diskussion

3.1 Zielsetzung

Im Kapitel „Stand der Forschung“ dieser Arbeit wurden drei ausgewählte Beispiele schaltbarer supramolekularer Bindungsstellen vorgestellt. Diese sind noch einmal in der folgenden Abbildung zusammengestellt.

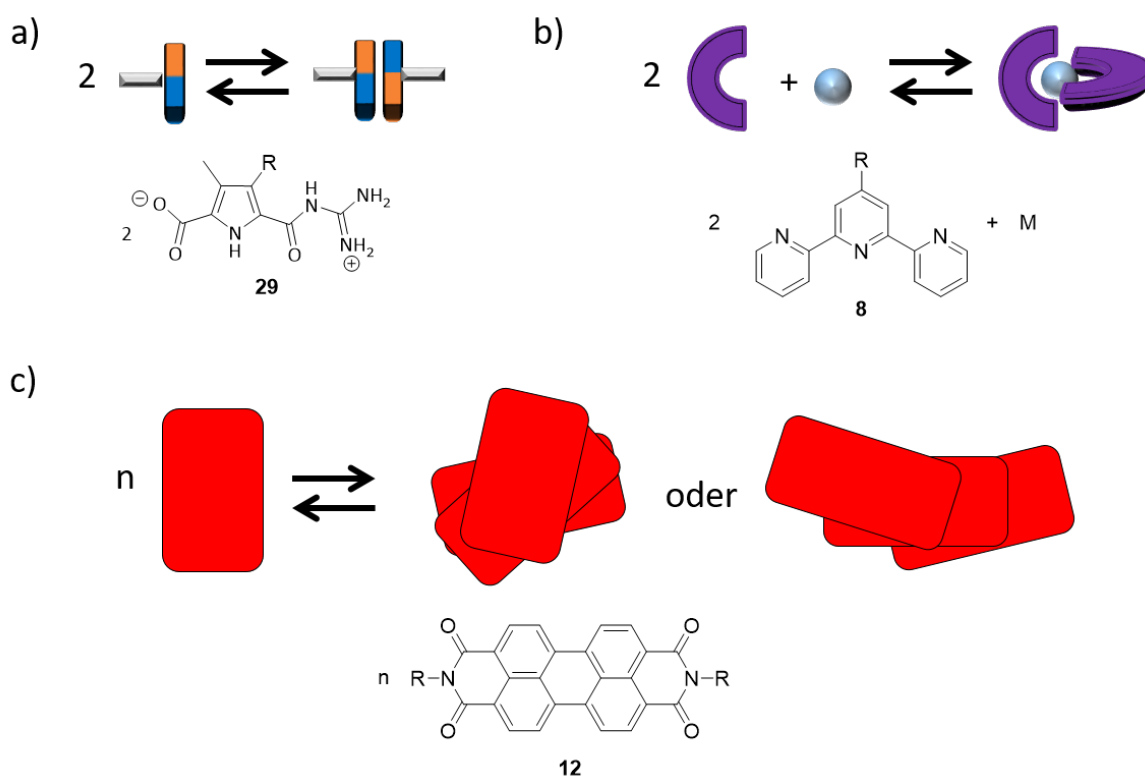


Abbildung 3.1: Übersicht über die verwendeten Bindungsstellen und Aggregationsmöglichkeiten. a) zwitterionisches Bindungsmotiv: Dimerisierung, b) Metallkoordinationsstelle: Dimerisierung, c) PBI: π - π -Stapelung.

Das 5-(Guanidiniocarbonyl)-1H-pyrrol-2-carboxylat bildet durch die Kombination von elektrostatischen Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen in Lösung stabile Dimere aus, die mittels Änderung des pH-Werts in den monomeren Zustand überführt werden können (a). Funktionalisierte 2,2':6',2''-Terpyridine sind durch Metallkoordination ebenfalls in der Lage stabile Dimere auszubilden (b). Durch das Entfernen des Metalls z. B. durch stärker bindende Chelatliganden, können auch diese Dimere wieder in ihre monomere Form überführt werden. Als drittes Bindungsmotiv wurden funktionalisierte Perylenbisimide vorgestellt, die in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels und der Konzentration mittels π - π -Stapelung J- oder H-Aggregate ausbilden können (c). Auch wurden Kombinationen von zwei der gezeigten Bindungsstellen zu einem Molekül und das beobachtete Aggregationsverhalten vorgestellt. Dabei können alle drei Bindungsmotive durch externe Stimuli unabhängig voneinander geschaltet werden.

In dieser Arbeit soll es nun um die Kombination von allen drei supramolekularen Bindungsstellen in einem Molekül gehen und die sich bildenden Aggregate untersucht werden. Der Vorteil durch die Verwendung dreier unterschiedlicher Bindungsmotive besteht darin, dass es möglich sein sollte, Aggregate mit unterschiedlichen Eigenschaften zu erzeugen, die durch externe Stimuli gezielt beeinflusst werden können, sodass ein und dasselbe Molekül in einem Fall lineare Aggregate bilden kann und in einem anderen Fall stark vernetzte supramolekulare Polymere. Dies sollte einen signifikanten Einfluss auf makroskopisch beobachtbare Eigenschaften, wie z. B. die Viskosität, haben. Die Untersuchung der gebildeten Aggregate soll dann unter anderem mittels UV/Vis-, Fluoreszenz-, AFM- und TEM-Messungen erfolgen. Als Grundgerüst wird in allen vorgestellten Ansätzen ein funktionalisiertes PBI verwendet, da dieses die meisten modifizierbaren Positionen der drei Bausteine besitzt. Wird von einem zweifach bromierten PBI ausgegangen, ergeben sich insgesamt vier Stellen, die modifiziert werden können, von denen - bezogen auf die chemische Reaktivität - je zwei identisch sind. Zum einen die beiden Imid- und zum anderen die beiden Bay-Positionen. Ein möglicher Ansatz ist, an jede Position eine Bindungsstelle anzubringen (Konzept 1). Ein zweiter möglicher Ansatz wäre, über sich verzweigende Linker mehrere Bindungsstellen an jede oder einzelne ausgewählte Positionen anzubringen (Konzept 2). Beide Konzepte werden im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt. Ein weiterer wichtiger Punkt, der beachtet werden muss, ist die Löslichkeit der herzustellenden Systeme, da vor allem die ausgedehnten aromatischen Systeme ohne entsprechende Modifikation nicht in polaren organischen Lösungsmitteln oder Wasser löslich sind. Diesem Punkt soll durch die Verwendung flexibler Linker oder spezieller löslichkeitsfördernder Gruppen, wie z. B. geladener Gruppen, Rechnung getragen werden.

3.1.1 Konzept 1

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, soll im ersten Konzept je Position nur eine weitere Bindungsstelle oder löslichkeitsfördernde Gruppe ins Molekül eingeführt werden. Die einfachste Möglichkeit wäre ein symmetrischer Aufbau mit zwei Terpyridin- und zwei zwitterionischen Einheiten, wie in Abbildung 3.2 a) gezeigt.

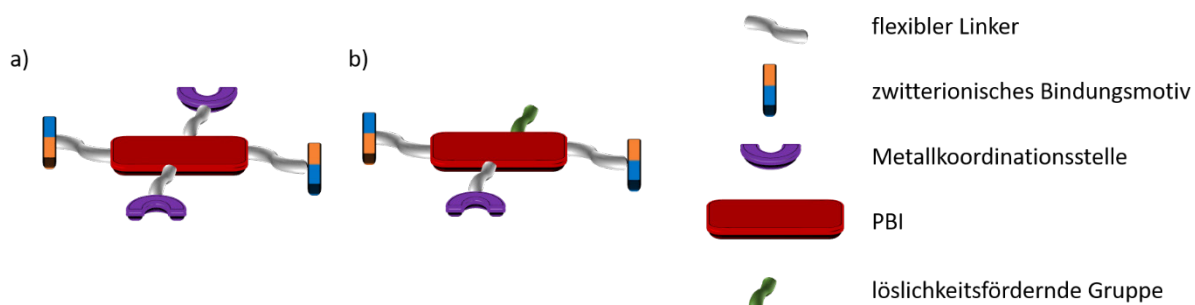


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung zweier möglicher Zielmoleküle.

Der Vorteil dieses Systems läge darin, dass alle vier Bindungsstellen für das Anbringen eines Bindungsmotives genutzt werden können. Die Löslichkeit eines solchen Systems müsste dann allein durch die Verwendung entsprechender Linker gewährleistet werden, da keine Position mehr für eine löslichkeitsfördernde Gruppe frei wäre. Ein solches Molekül sollte bei entsprechenden pH-Werten über das zwitterionische Bindungsmotiv lineare Aggregate ausbilden können. Gleiches gilt für die Zugabe eines entsprechenden Metallions. Wenn beide Bindungsmotive an der Aggregation teilnehmen, sollten sich verzweigte Netzwerke ausbilden. Somit könnte mittels externer Stimuli zwischen Monomer, linearem Aggregat und verzweigten Netzwerk geschaltet werden (Abbildung 3.3).

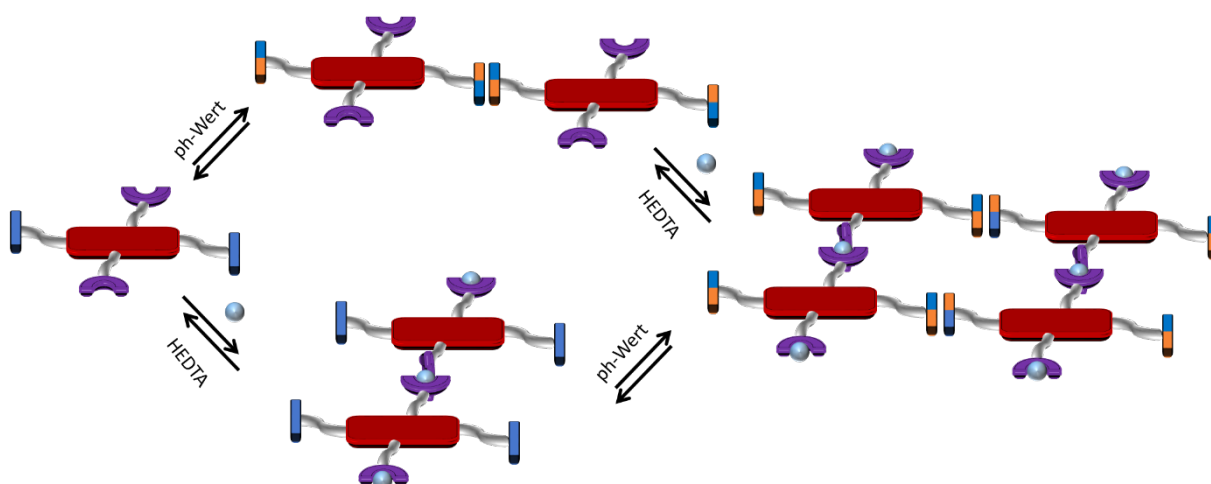


Abbildung 3.3: Darstellung der Schaltbarkeit mittels pH-Wert und Metallionen (blaue Kugeln).

Zusätzlich bestünde noch die nicht in der Abbildung dargestellte Möglichkeit der π - π -Stapelung in Abhängigkeit der Konzentration und des verwendeten Lösungsmittels. Der Vorteil bei dieser symmetrischen Modifikation wäre, dass bei den Synthesen mit weniger Nebenprodukten gerechnet werden kann, da beide Positionen jeweils vollständig reagieren sollen. Bei einem unterschiedlich substituierten System, wie in Abbildung 3.2 b) gezeigt, ist die Kombination aus zwei gleichen Bindungsmotiven, einem anderen Bindungsmotiv und einer löslichkeitsfördernden Gruppe denkbar, als auch die Kombination aus drei gleichen und einem anderen Bindungsmotiv. Im ersten Fall könnte zwischen den Zuständen Dimer, linearer Strang und vernetztes Polymer geschaltet werden und im zweiten Fall zwischen Dimer und vernetztem Polymer.

In dieser Arbeit wird sowohl auf die Möglichkeit der Verwendung löslichkeitsfördernder Gruppen eingegangen als auch auf die Verwendung flexibler Linker, um die Löslichkeit zu erhöhen.

3.1.2 Konzept 2

Wird ein verzweigender Linker ins System eingeführt, ist es möglich, entweder mehr Bindungsstellen ins System einzuführen oder die verbleibenden Positionen für löslichkeitsfördernde Gruppen zu verwenden. Es besteht die Möglichkeit, verzweigende Linker in den Bay- und in den Imid-Positionen

an das Grundgerüst anzubringen. In dieser Arbeit wird nur die Verzweigung über die Imid-Positionen untersucht. Hierbei wird ein Linker mit drei Armen verwendet, sodass in jeder Imid-Position sowohl eine Metallkoordinationsstelle als auch ein zwitterionisches Bindungsmotiv angebracht werden kann (Abbildung 3.4).

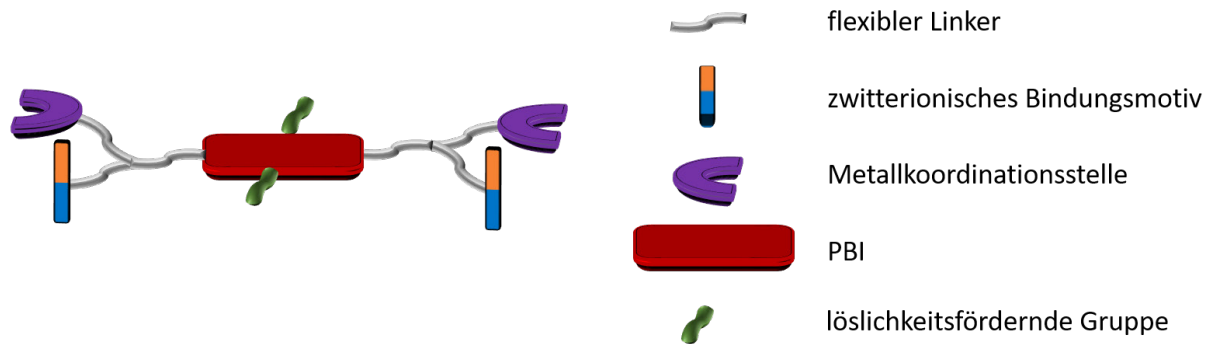


Abbildung 3.4: Darstellung eines weiteren möglichen Zielmoleküls, bei dem die weiteren Bindungsmotive über die Imid-Positionen verknüpft sind.

Auch in diesem Fall sollte das hergestellte System auf externe Stimuli reagieren und entsprechend unterschiedliche Strukturen bilden. Durch Zugabe von Fe^{2+} -Ionen oder durch das Einstellen des entsprechenden pH-Wertes sollten sich jeweils lineare Aggregate ausbilden, die sich durch den jeweils anderen Stimulus zu netzwerkartigen Aggregaten umlagern sollten. In der nachfolgenden schematischen Darstellung wird, aus Gründen der Übersicht, ebenfalls die Möglichkeit der π - π -Stapelung vernachlässigt. Bei entsprechend hoher Konzentration und dem entsprechenden Lösungsmittel, sollten sich die gezeigten Strukturen aufgrund dieser Wechselwirkung noch weiter zusammenlagern (Abbildung 3.5).

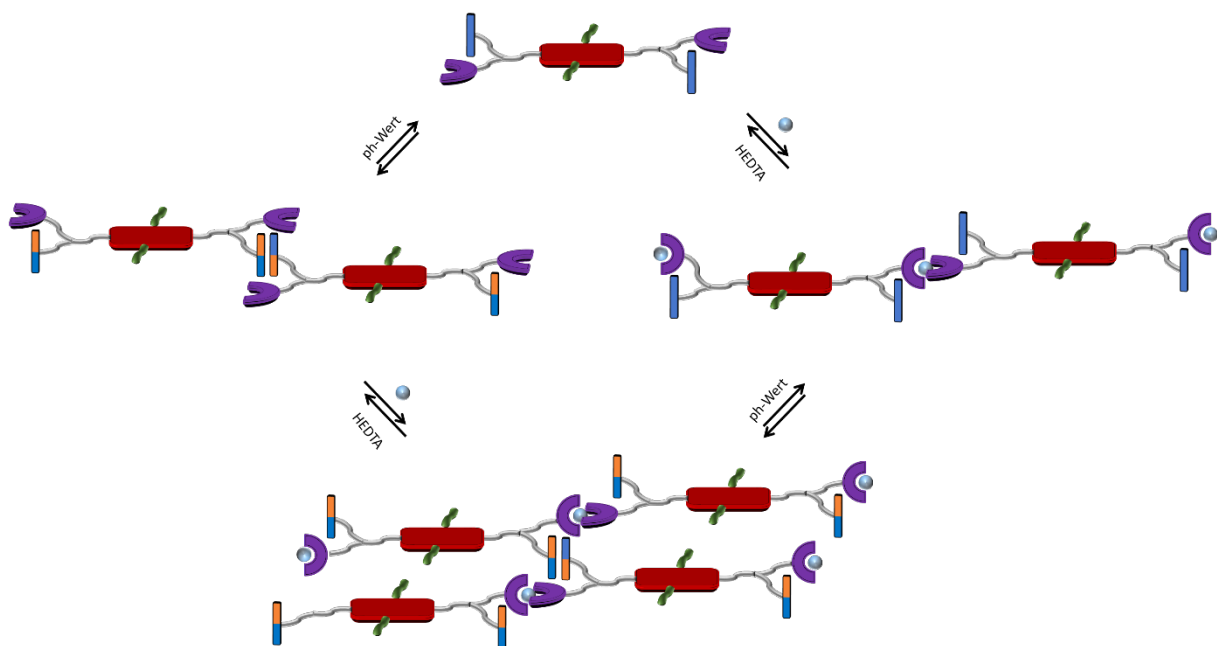


Abbildung 3.5: Schaltbarkeit des mittels pH-Wert und Metallionen (blaue Kugeln).

Im Rahmen dieses Ansatzes werden in den Bay-Positionen kleine geladene löslichkeitsfördernde Gruppen verwendet. Die Verwendung möglichst kleiner Gruppen in den Bay-Positionen hat den Vorteil, dass die Möglichkeit der π - π -Stapelbildung aufgrund sterischer Hinderung nicht verhindert oder erschwert wird.

Im Folgenden werden vier Syntheseansätze diskutiert, von denen die letzten beiden zu einem möglichen Zielmolekül geführt haben. Anschließend werden die durchgeführten Untersuchungen in Bezug auf das Aggregationsverhalten der beiden hergestellten Moleküle vorgestellt und diskutiert.

3.2 Ansatz 1

3.2.1 Einleitung

Das Ziel der vorliegenden Route war es, ein Molekül zu synthetisieren, welches mindestens zwei zwitterionische- und mindestens eine Metallkoordinationsbindungsstelle in einem Molekül vereint. Meine Masterarbeit, in der ich mich bereits mit dieser Thematik beschäftigt habe, lieferte folgende generelle Resultate bezüglich der zu wählenden Syntheseroute: Für das als Kern dienende substituierte Perylenbisimid werden eine Löslichkeitsfördernde Gruppe oder zumindest flexible Linker benötigt, die die Löslichkeit des sehr rigiden Systems in den jeweilig gewünschten Lösungsmitteln erhöhen. Für unpolare Lösungsmittel könnte dies z. B. ein in der folgenden Abbildung gezeigtes Gallussäurederivat sein. Für polare Medien bieten sich z. B. Ethylenglykole, quartäre Amine oder freie Säuren an. Ebenfalls sollte eine möglichst einfache Verknüpfung der einzelnen Bausteine erfolgen, die unter moderaten Bedingungen abläuft, um die vorhandenen Bausteine nicht zu zerstören oder unerwünschte Nebenreaktionen zu unterbinden. Ein mögliches Zielmolekül ist in Abbildung 3.6 gezeigt.

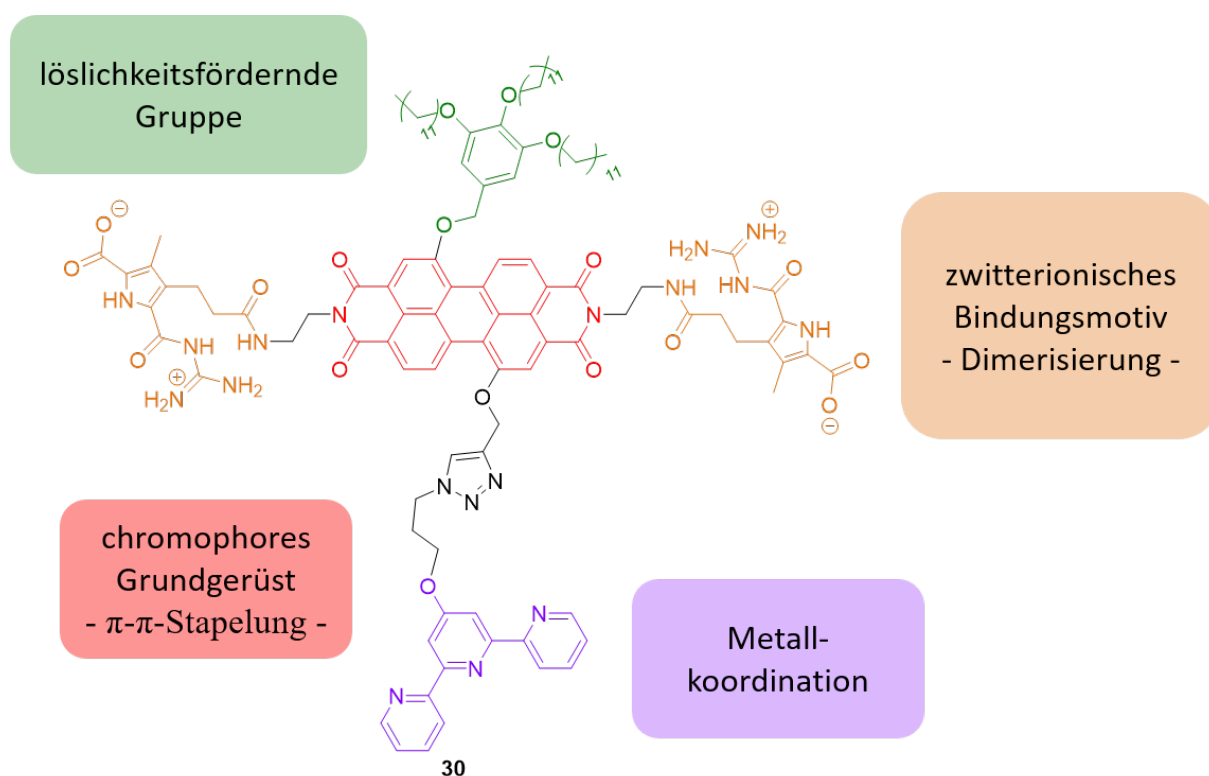


Abbildung 3.6: Geplantes Zielmolekül **30**, bei dem zwei zwitterionische Bindungsmotive über die Imid-Positionen verknüpft sind und über die Bay-Positionen eine Terpyridin-Einheit und eine Löslichkeitsfördernde Gruppe.

3.2.2 Retrosynthese Ansatz 1

Ein retrosynthetischer Ansatz ist in der nachfolgenden Abbildung gezeigt.

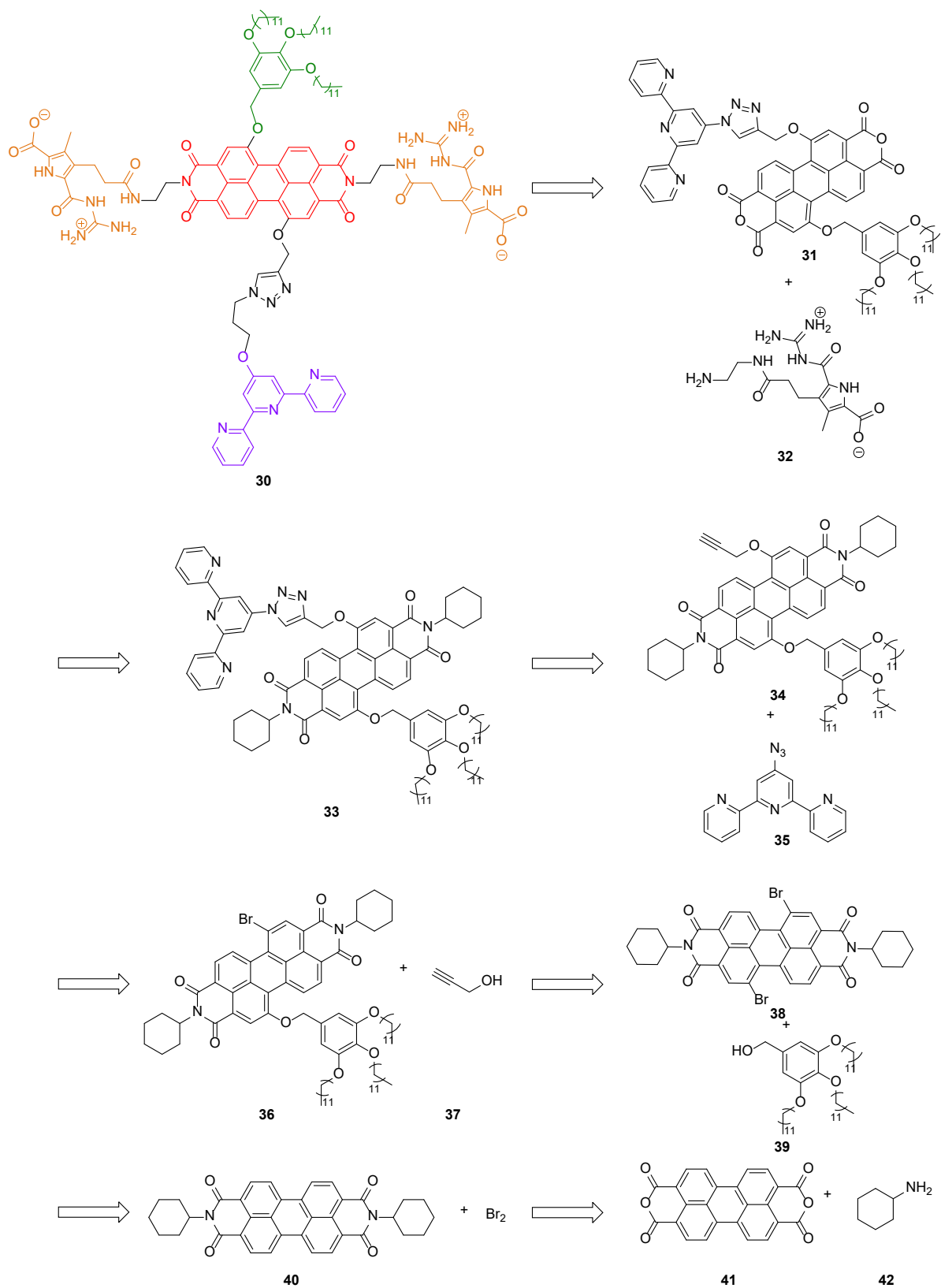


Abbildung 3.7: Retrosynthese zu Molekül **30**

Die dargestellte Retrosynthese startet mit dem kommerziell verfügbaren 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA). In dem dargestellten Fall wird die Route über das zweifach cyclohexyl-substituierte Perylenbisimid (PBI) gewählt, da bei diesem ein gut etabliertes Verfahren zur Trennung der bei der Bromierung entstehenden Isomere (1,6 + 1,7) literaturbekannt ist und bereits weiterentwickelt wurde.^[55] Die Linker können mittels nukleophiler Substitution an das Grundgerüst angebracht werden. Die Verknüpfung der Terpyridineinheit soll mittels sogenannter „Klick-Reaktion“ erfolgen. Das hierfür benötigte Tpy-N₃ kann nach einer literaturbekannten Vorschrift aus dem Tpy-Cl hergestellt werden.^[56] Im letzten Teil der Route soll dann entweder mittels Imidisierung in einem Schritt das geschützte Zwitterion inklusiv Linker angebracht werden oder in zwei getrennten Syntheseschritten erst der Linker und dann das geschützte Zwitterion mittels Amidkupplung. Zum Abschluss können die Schutzgruppen unter sauren Bedingungen abgespalten werden.

3.2.3 Durchgeführte Synthesen

Der durchgeführte Syntheseweg zur Darstellung des dibromierten Produktes **38a,b** wird in der folgenden Abbildung gezeigt und wurde entsprechend der Literatur durchgeführt.^[57]

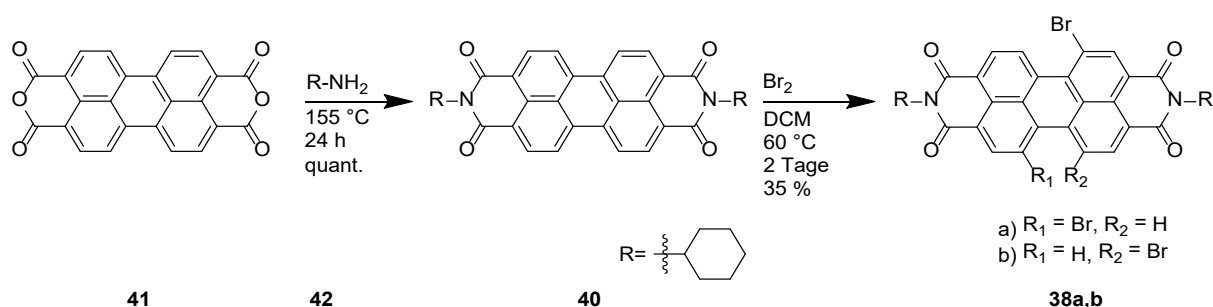


Abbildung 3.8: Imidisierung von **41** und anschließende Bromierung zu Molekül **38a,b**.

Dabei wurde das schwer lösliche Bisanhydrid **41** in Cyclohexylamin suspendiert und für 23.5 h bei 155 °C erhitzt. Anschließend wurde der Überschuss an Cyclohexylamin im Vakuum entfernt und das in quantitativer Ausbeute erhaltene Rohprodukt ohne weitere Reinigung weiterverwendet. Im nächsten Schritt erfolgte die Bromierung von **41**, um das Molekül später auch in den Bay-Positionen modifizieren zu können. Dazu wurde **40** in trockenem Dichlormethan gelöst und anschließend eine Lösung aus Brom in 10 mL Dichlormethan hinzuge tropft. Das Reaktionsgemisch wurde daraufhin für zwei Tage bei 60 °C gerührt. Der Überschuss an Brom wurde durch Anlegen eines Argonstroms entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (SiO₂; Dichlormethan) gereinigt. Die Umkristallisation zur Trennung der 1,6- und 1,7-Regioisomere wurde nach der von *Krebs* beschriebenen Methode mit dem Lösungsmittelgemisch Dichlormethan und Methanol durchgeführt.^[51] Dadurch konnte eine Ausbeute von 35 % an reinem 1,7-Isomer **38a** isoliert werden. Ein Vorteil dieser Methode gegenüber anderen literaturbekannten Methoden zur Regioisomerentrennung ist der deutliche Zeitgewinn.^[55] Gleichzeitig lässt sich die Ausbeute noch durch weitere Aufarbeitung der Mutterlaugen erhöhen.

Die beiden Bromatome können nun mithilfe von nukleophilen Substitutionen von Alkoholen zu den entsprechenden Ethern oder Thioethern umgesetzt werden. Die verwendete löslichkeitsfördernde Gruppe wurde aus der kommerziell erhältlichen Gallussäure gemäß Literatur hergestellt.^[58,59]

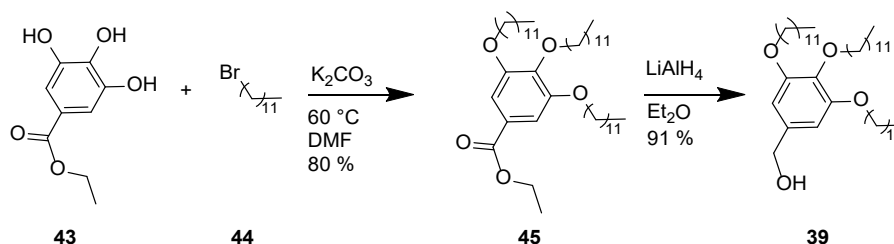


Abbildung 3.9: Zweistufige Synthese der löslichkeitsfördernden Gruppe **39**.

Wie in Abbildung 3.9 gezeigt wurden Ethylgallat **43** und Kaliumcarbonat in 15 mL DMF suspendiert und auf 60 °C erhitzt. Anschließend wurde zu der Lösung 1-Bromdodecan gegeben und weiter über Nacht bei 60 °C erhitzt. Das Rohprodukt wurde durch die Zugabe von Wasser gefällt, mittels Säulenchromatographie (SiO₂, Dichlormethan/Cyclohexan 8.5:1.5) gereinigt und so **45** mit einer Ausbeute von 80 % erhalten. Das hergestellte Produkt **45** wurde in Diethylether gelöst, langsam zu einer Suspension aus LiAlH₄ in getrocknetem Diethylether getropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend mit Wasser versetzt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Die Phasen wurden voneinander getrennt und die wässrige Phase zweimal mit Diethylether extrahiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Produkt **39** mit einer Ausbeute von 91 % isoliert. In den nächsten beiden Schritten sollten die Bay-Positionen unterschiedlich substituiert werden, wie in Abbildung 3.10 gezeigt. Dazu wurde erst die löslichkeitsfördernde Gruppe **39** eingeführt, um das Molekül noch besser löslich zu machen und die nachfolgende Aufarbeitung zu erleichtern. Die Synthese wurde in Anlehnung an eine literaturbekannte Synthese durchgeführt.^[60]

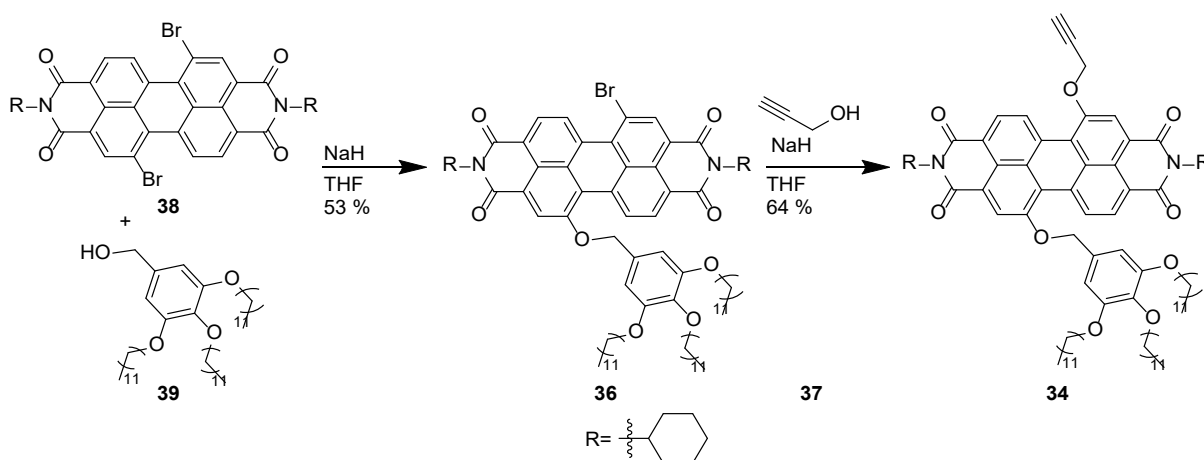


Abbildung 3.10: Modifikation der beiden Bay-Positionen – Reaktionssequenz von Molekül **38** zu Molekül **34**.

Für den ersten Schritt, den ich auch schon während meiner Masterarbeit erfolgreich durchgeführt habe, wurden **38**, **39** und eine Natriumhydridsuspension in trockenem Tetrahydrofuran vorgelegt und über drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2 ; *n*-Hexan/Ethylacetat 8:2) und **36** mit einer Ausbeute von 53 % isoliert. Als Nebenprodukt trat auch das zweifach substituierte Produkt auf, das sich durch Waschen des Feststoffes mit *n*-Hexan fast vollständig entfernen ließ. Der nächste Reaktionsschritt wurde unter gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt, mit Propargylalkohol als Nukleophil. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2 ; *n*-Hexan/Ethylacetat 4:1) und Produkt **34** mit einer Ausbeute von 64 % erhalten. Durch die eingeführte Dreifachbindung ist es nun möglich, eine „Klick-Reaktion“ durchzuführen. Als zweites Reagenz für eine Klick-Reaktion wird ein Molekül mit einer Azidfunktionalität benötigt. Daher wurde im nächsten Schritt ein Terpyridin mit Azidfunktionalität hergestellt. In Abbildung 3.11 ist die Synthese ausgehend vom 4'-Chloro-2,2':6',2''-terpyridin (Tpy-Cl) gezeigt. Hierbei wurde nach einer Literaturvorschrift verfahren.^[56]

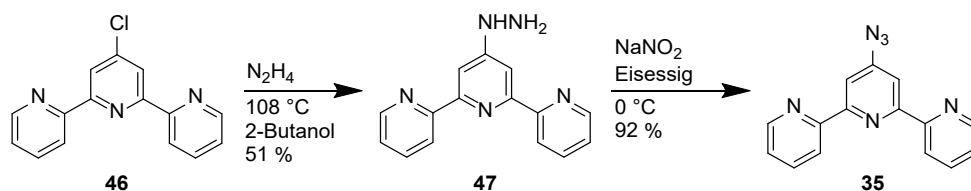


Abbildung 3.11: Synthese des Terpyridins mit Azid-Funktionalität **35** ausgehend vom Chloroterpyridin **46**.

Im ersten Schritt wurde das Tpy-Cl **46** unter Argon in 2-Butanol gelöst. Anschließend erfolgte die Zugabe von Hydrazinmonohydrat und die Reaktionslösung wurde für drei Tage bei 108 °C erhitzt. Das Produkt kristallisierte in der Kälte aus und wurde mit ein wenig Wasser gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Das Produkt **47** wurde mit einer Ausbeute von 51 % isoliert. Dieses wurde für den nächsten Reaktionsschritt in einer Mischung aus Eisessig und Wasser vorgelegt und im Eisbad gekühlt. Hierzu wurde eine Lösung aus Natriumnitrit in Wasser getropft und die Reaktionslösung für 1 h im Eisbad gerührt. Nach der Zugabe von Diethylether wurde der pH-Wert mit NaOH-Lsg. alkalisch eingestellt. Anschließend wurden die Phasen getrennt und die wässrige noch zweimal mit Diethylether extrahiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Produkt **35** mit einer Ausbeute von 92 % isoliert.

Das so erhaltene Azid sollte im nächsten Schritt mit dem hergestellten Alkin **34** in einer Klick-Reaktion umgesetzt werden. Für diesen Reaktionsschritt wurden unterschiedliche Bedingungen ausprobiert (siehe Abbildung 3.12). Bei allen Ansätzen wurde ein großer Überschuss an Kupferkatalysator eingesetzt, da bekannt ist, dass Terpyridinderivate auch mit der reaktiven Kupferspezies koordinieren können.^[61] Daher wurde der erste Versuch in Anlehnung an eine literaturbekannte Vorschrift durchgeführt.^[61]

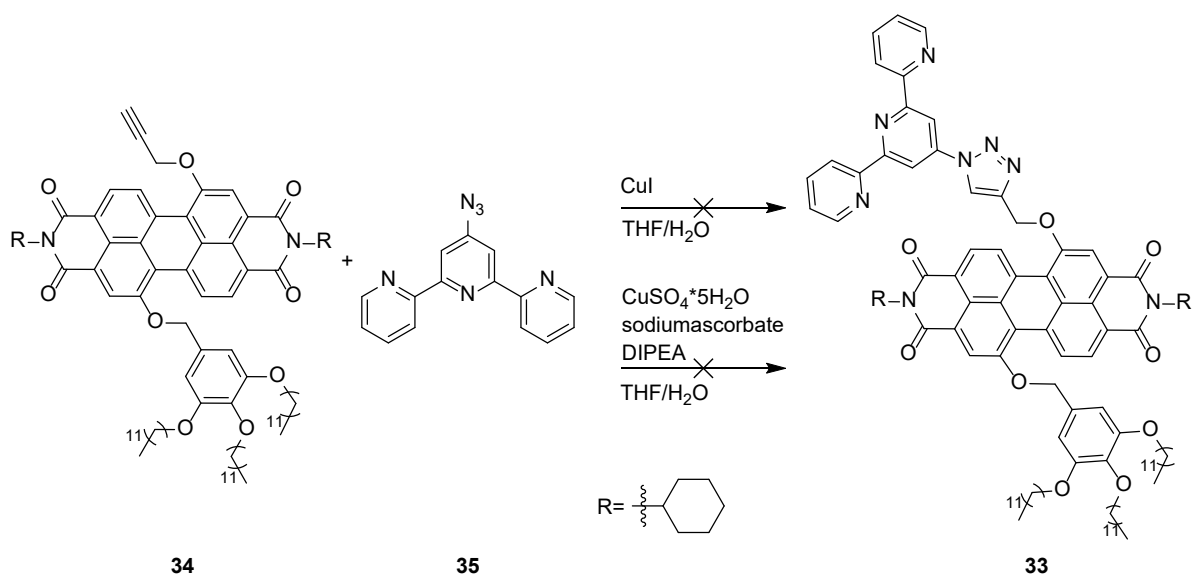


Abbildung 3.12: Geplante Klick-Reaktionen von Molekül **34** und Molekül **35** zu Produkt **33**.

Dazu wurden **34** und 1.4 Äq. Tpy- N_3 **35** in THF gelöst. Anschließend erfolgte die Zugabe von 1.7 Äq. CuI gelöst in Wasser. Die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt. Da mittels DC-Kontrolle kein Umsatz zu erkennen war, wurden weitere 48.2 Äq. CuI hinzugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht bei 60 °C erhitzt. Nun zeigte eine DC-Kontrolle, dass kein Azid **35** mehr in der Reaktionslösung vorhanden war aber noch Edukt **34**. Daher wurden weitere 0.7 Äq. Azid **35** hinzugegeben und erneut über Nacht erhitzt. Da eine DC-Kontrolle nun zumindest eine teilweise Umsetzung anzeigte, wurde daraufhin eine wässrige gesättigte Dinatrium-EDTA-Lösung hinzugegeben, um die Kupferionen zu komplexieren und den Terpyridin-Kupfer-Komplex zu zerstören. Dabei fiel ein violetter Feststoff aus, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurde. Dieser wurde anschließend in Dichlormethan gelöst und erneut mit Wasser gewaschen. Nachfolgend wurde die Lösung getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Bei dem isolierten Feststoff handelte es sich jedoch nicht um das gewünschte Produkt, sondern um Ausgangsmaterial. Das reisolierte Edukt wurde im nächsten Schritt zusammen mit Tpy- N_3 in THF gelöst. Anschließend erfolgte die Zugabe von frisch hergestellten Lösungen aus Natriumascorbat und Kupfersulfatpentahydrat in Wasser sowie von DIPEA. Die Reaktionslösung wurde für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Da mittels DC kein Umsatz festgestellt werden konnte, wurden die Reagenzien erneut hinzugegeben und anschließend bei 60 °C und später bei 75 °C erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie im ersten Ansatz beschrieben. Aber auch in diesem Fall konnte kein Produkt isoliert werden. Es konnte lediglich das Edukt sowie eine nicht genauer identifizierte Verunreinigung isoliert werden. Zu Problemen bei dieser Reaktion könnte geführt haben, dass eventuell zu große Mengen des Katalysators komplexiert wurden oder die Reaktionszeit nicht lang genug gewählt wurde. Des Weiteren könnte vielleicht das Terpyridin- N_3 mit dem PBI **34** π - π -Stapel ausgebildet haben, die eine Klick-Reaktion möglicherweise verlangsamen oder verhindern. Als Alternative wurde die Klick-Reaktion mit Kupfersulfatpentahydrat und Natriumascorbat in der

Mikrowelle durchgeführt. Dabei wurde sowohl für 1 h bei 100 W als auch für 2 x 1 h bei 150 W erhitzt. Nach der vorher beschriebenen Aufarbeitung wurde versucht, das Rohprodukt säulenchromatographisch an SiO_2 zu trennen. Allerdings konnte hierbei nur eine sehr schlecht lösliche Substanz mit sehr breiten ^1H -NMR-Signalen isoliert werden, welche nicht einwandfrei als gewünschtes Produkt identifiziert werden konnte. Des Weiteren sind Reste auf der Säule geblieben, die nicht mehr eluiert werden konnten. Da durch die ursprünglich forcierte Reaktion zwei aromatische Systeme sehr nah beieinander lägen, was die Löslichkeit nicht begünstigen würde, wurde die Route abgeändert, indem ein flexibler Linker zwischen PBI und Tpy eingeführt wurde. In diesem Fall habe ich mich für einen aliphatischen C_3 -Linker entschieden, da dieser die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln weiter erhöhen sollte und so etwas Platz zwischen die aromatischen Systeme bringt, aber nicht so flexibel/lang ist, dass er ein intramolekulares Stapeln ermöglicht. Dabei wurde der bereits während meiner Masterarbeit nach literaturbekannten Vorschriften hergestellte Baustein **48** mit einer Azidfunktion versehen (Abbildung 3.13). [62,63]

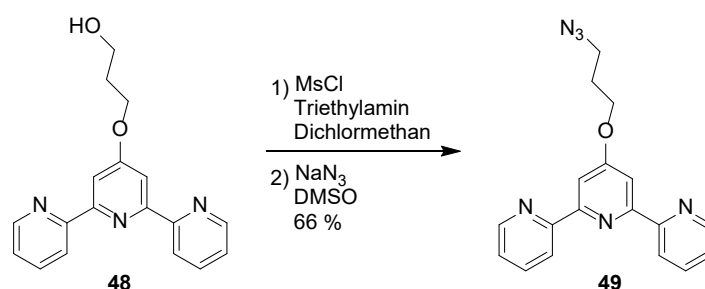


Abbildung 3.13: Reaktion vom Alkohol zum Azid **49**.

Dazu wurde **48** zusammen mit Triethylamin in trockenem Dichlormethan vorgelegt und mittels Eisbad gekühlt. Anschließend erfolgte die Zugabe von Methansulfonsäurechlorid (MsCl). Die Reaktionslösung wurde für eine Stunde im Eisbad und daraufhin über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden Wasser und gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung hinzugegeben und zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das isolierte Rohprodukt wurde in DMSO gelöst, mit Natriumazid versetzt und über Nacht bei 60 – 65 °C erhitzt. Dabei entstand eine beigefarbene Suspension. Diese wurde im Anschluss mit Wasser versetzt und die wässrige Phase danach dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden erneut mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch getrennt (SiO_2 ; DCM/MeOH 9:1) und so konnte das Produkt **49** mit einer Ausbeute von 66 % isoliert werden.

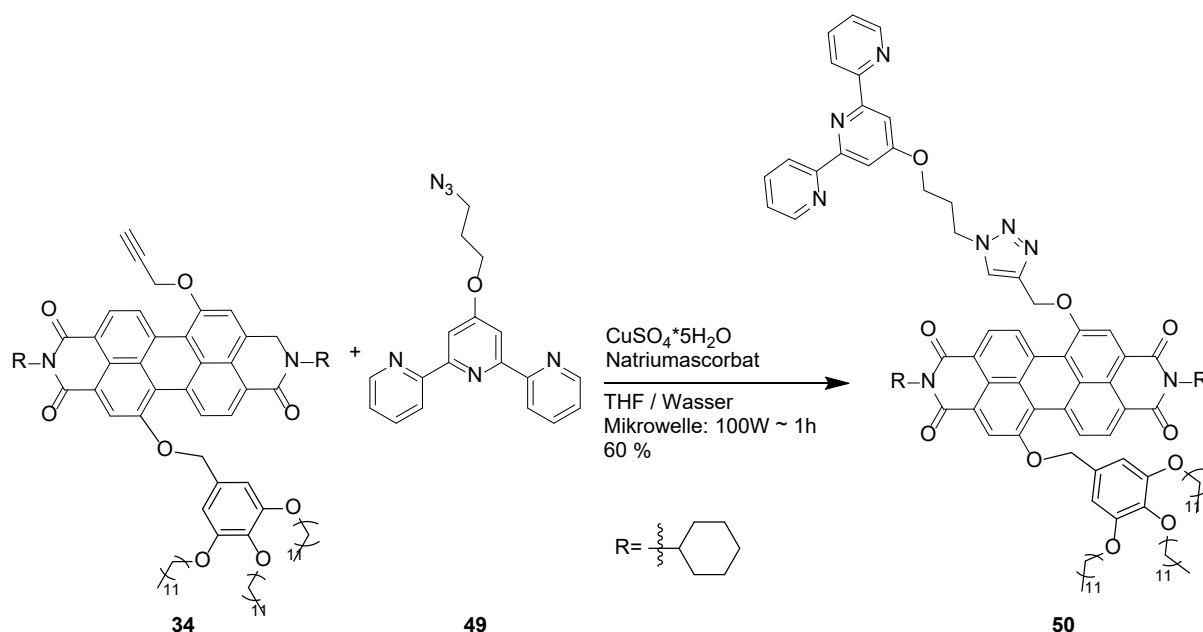


Abbildung 3.14: Durchgeführte Klick-Reaktion von **34** mit **49** zu Molekül **50**.

Im nächsten Schritt wurde die in Abbildung 3.14 gezeigte Klick-Reaktion durchgeführt. Dazu wurden **34** und **49** in THF gelöst. Anschließend erfolgte die Zugabe von Kupfersulfatpentahydrat und Natriumascorbat in Wasser. Das Reaktionsgemisch wurde mittels Mikrowelle 2 x 30 Minuten bei 100 W erhitzt. Am nächsten Tag wurde das Reaktionsgemisch mit HEEDTA-Lösung in 1 N NaOH versetzt und für 25 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Da die Dekomplexierung des Kupfer-Terpyridin-Komplexes noch nicht abgeschlossen war, wie mittels DC-Kontrolle bestimmt, wurde die Lösung für 30 Minuten bei 40 - 45 °C erhitzt. Danach wurde weiteres HEEDTA in 1 N NaOH hinzugegeben und für eine weitere Stunde bei 40 °C erhitzt, bis mittels DC-Kontrolle kein komplexiertes Produkt mehr zu sehen war. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel entfernt, der Feststoff mit Wasser versetzt und mit Salzsäure neutralisiert. Daraufhin wurde Dichlormethan hinzugegeben, um das Produkt zu lösen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige noch zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2 ; Dichlormethan/Methanol 9.5:0.5). Das Produkt **50** wurde mit einer Ausbeute von 61 % erhalten, wobei im ^1H -NMR-Spektrum noch Spuren des Tpy- N_3 zu erkennen waren. Im Gegensatz zu der vorher versuchten Klick-Reaktion war diese Variante mit aliphatischem Linker erfolgreich. Es hat sich also gezeigt, dass eine Verknüpfung der Terpyridineinheit mit einem PBI-Kern mittels Klick Reaktion möglich ist, auch wenn drastischere Bedingungen als Rühren bei Raumtemperatur nötig sind.

Da im nächsten Schritt die Imid-Position verändert werden sollte, um die zwitterionischen Funktionalitäten einbringen zu können, musste das Bisanhydrid aus dieser Stufe hergestellt werden (siehe Abbildung 3.15).

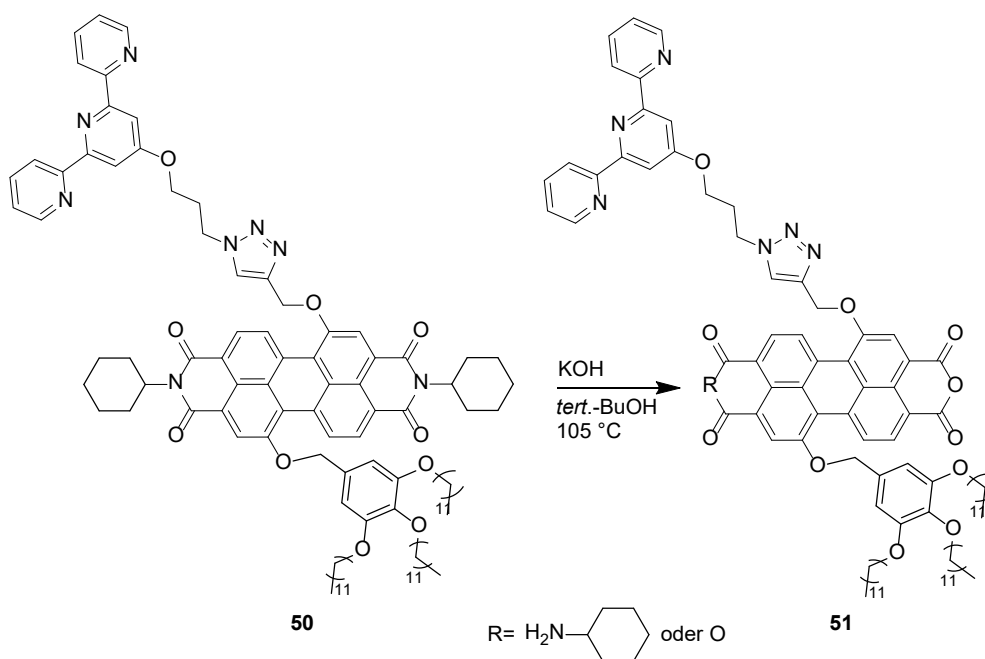


Abbildung 3.15: Reaktion zum Mono- und Bisanhydrid **51**.

Für die Reaktion zum Bisanhydrid **51** wurde in Anlehnung an vergleichbare Literatur gearbeitet.^[64] Dazu wurde das PBI **50** und KOH in *tert.*-BuOH suspendiert und für ca. 3 h auf 105 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde Eisessig hinzugegeben. Die Lösung wurde für 50 Minuten stehen gelassen, anschließend auf Eiswasser gegeben und zur vollständigen Präzipitation über Nacht stehen gelassen. Der ausgefallene Feststoff wurde über eine G4-Fritte abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt war sehr schlecht löslich und konnte daher nicht säulenchromatographisch gereinigt werden. Im MALDI-MS waren aber deutlich Signale sowohl für das Produkt, das Monoanhydrid und das Edukt, sowie weitere nicht zugeordnete Signale zu erkennen. Das Gleichgewicht hätte durch eventuell längere Reaktionszeiten beziehungsweise erneutes Ansetzen der Reaktion mit dem Rohprodukt noch mehr in Richtung gewünschtes Produkt verschoben werden können. Problematisch an diesem Schritt ist, dass die Reaktion zum Bisanhydrid nur unter sehr harschen Bedingungen abläuft. So müssen 100 Äq. KOH eingesetzt werden und zusätzlich auf ca. 100 °C erhitzt werden. Daher ist es nicht verwunderlich, dass bei einem soweit funktionalisierten Baustein auch Nebenreaktionen zu beobachten sind. Gleichzeitig kann nicht garantiert werden, dass am Ende wirklich das Anhydrid vorliegt und nicht vielleicht auch Mischungen mit der Di- bzw. Tetra-Säure. Da aber nur wenig Substanz vorhanden und es nicht möglich war, die anderen Nebenprodukte abzutrennen, wurde in einem letzten Versuch getestet, ob nach der nächsten Stufe, der erneuten Imidisierung, die Löslichkeitseigenschaften wieder deutlich besser würden, sodass eine Reinigung erfolgen könnte. Für die Imidisierungsreaktion wurde ein primäres Amin benötigt. Um die Anzahl der nachfolgend notwendigen Reaktionsschritte mit **51** möglichst gering zu halten, wurde das geschützte zwitterionische Bindungsmotiv mit Ethylendiaminlinker hergestellt, sodass dieses in einem Schritt mit

51 verknüpft werden kann. Dazu wurde zunächst gemäß der folgenden Übersicht die freie Säure **58** synthetisiert. Dafür wurde in Anlehnung an literaturbekannte Synthesevorschriften vorgegangen.^{[65],[66]}

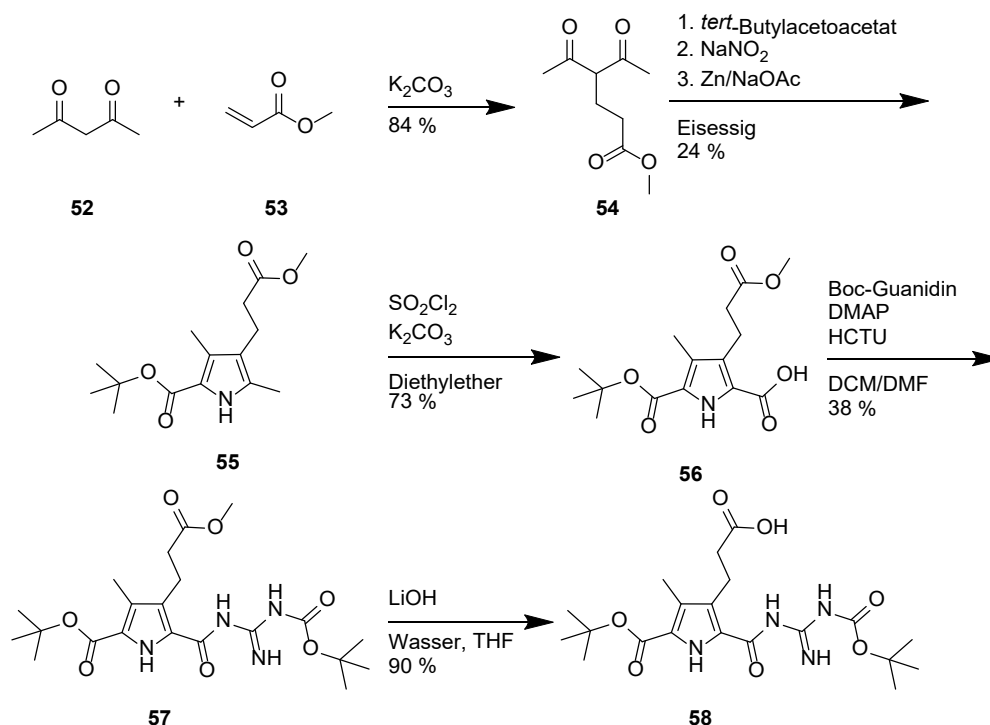


Abbildung 3.16: Reaktionssequenz zu **58**.

Im ersten Schritt wurden Acetylacetone **52** und Acrylsäuremethylester **53** zusammen mit Kaliumcarbonat bei 37 °C über Nacht gerührt. Der entstehende feste Rückstand wurde abfiltriert und viermal mit Chloroform gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch eine fraktionierende Vakuumdestillation gereinigt, sodass Produkt **54** mit einer Ausbeute von 84 % isoliert werden konnte. Im nächsten Schritt wurde *tert*-Butylacetoacetat in Eisessig gelöst und auf 5 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wurde $NaNO_2$ gelöst in Wasser, zugetropft und für drei Stunden bei Kühlung weitergerührt. Die erhaltene Lösung wurde zu einer Suspension bestehend aus **54**, Natriumacetat und Zink in Eisessig getropft und über Nacht bei 65 °C gerührt. Die Reaktionssuspension wurde zu Wasser gegeben, um das Rohprodukt zu fällen. Anschließend wurde dieses abfiltriert. Daraufhin wurde der Rückstand mit heißem Ethanol gewaschen sowie die Zinkreste mit Ethanol ausgekocht, um das Produkt zu lösen. Danach wurden die organischen Phasen vereinigt, etwas eingengt und das Produkt **55** in der Kälte auskristallisiert. Dadurch konnte **55** mit einer Ausbeute von 24 % isoliert werden. Im nächsten Schritt erfolgte die Oxidation mit SO_2Cl_2 . Dazu wurde **55** und getrocknetes Kaliumcarbonat in getrocknetem Diethylether vorgelegt und auf -25 °C gekühlt. Anschließend wurde langsam SO_2Cl_2 zugetropft und daraufhin für drei Stunden refluxiert. Das Lösungsmittel wurde entfernt, der Feststoff mit Natriumacetat in einer Dioxan-Wasser-

Mischung gelöst und über Nacht gerührt. Nach kurzem Refluxieren wurde die Lösung abgekühlt und der pH-Wert mit verdünnter HCl auf 2 eingestellt. Die Lösungen wurden mit Diethylether extrahiert und anschließend der pH-Wert auf 1 eingestellt. Dadurch fiel das Produkt **56** aus und konnte mittels Filtration abgetrennt werden. Nach dem Waschen mit Wasser und anschließendem Trocknen wurde die Ausbeute auf 73 % bestimmt. Das erhaltene Produkt wurde daraufhin mit DMAP, HCTU und Boc-Guanidin in einer Mischung aus DCM und DMF umgesetzt. Nach der Zugabe von Wasser wurde das Rohprodukt mit Diethylether extrahiert und das Lösungsmittel daraufhin im Vakuum entfernt. Weiteres Rohprodukt wurde nach erneuter Wasserzugabe mit DCM extrahiert und das Lösungsmittel ebenfalls entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂; Cyclohexan/Ethylacetat 3:1) und mit einer Ausbeute von 38 % an **57** isoliert. Um die Methylschutzgruppe zu entfernen, wurde **57** in THF gelöst, mit einer Lösung aus LiOH·H₂O in Wasser versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das THF wurde am Rotationsverdampfer entfernt und die wässrige Lösung mit Ethylacetat versetzt, sodass eine Trübung einsetzte. Daraufhin wurde 5 %ige HCl zugegeben bis die Trübung verschwand und anschließend mit Ethylacetat extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde **58** mit einer Ausbeute von 90 % isoliert.

In Abbildung 3.17 ist die weitere Reaktionssequenz dargestellt.

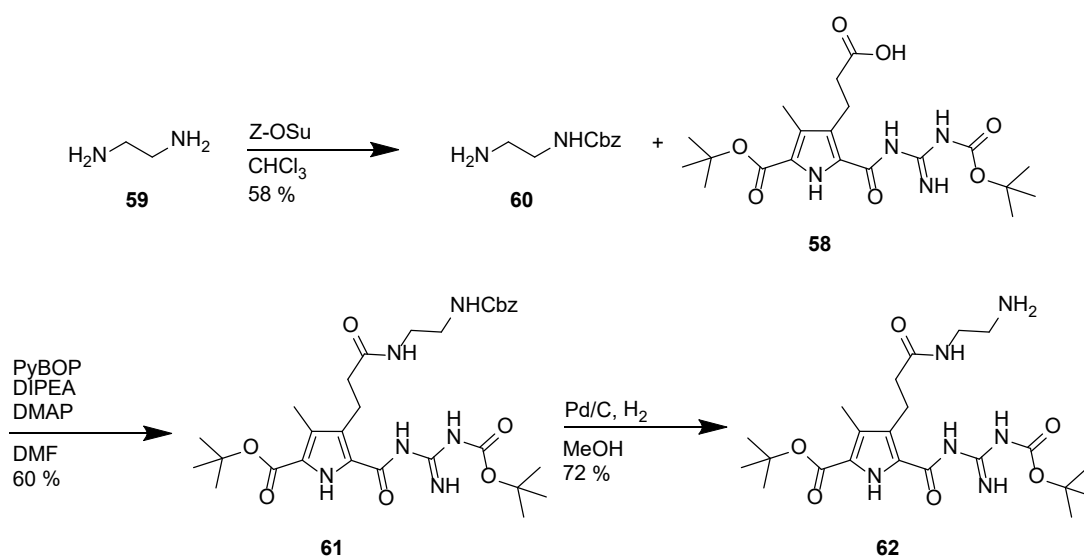


Abbildung 3.17: Reaktionssequenz zum Molekül **62**.

Im ersten Schritt wurde Ethylendiamin in Anlehnung an eine Literaturvorschrift mono Cbz geschützt.^[67] Dazu wurde Ethylendiamin in Chloroform vorgelegt und auf 3 °C gekühlt. Daraufhin wurde Z-OSu gelöst in Chloroform über 2 h verteilt zugetropft. Die Reaktionslösung wurde danach mit 1 M NaHCO₃-Lösung und ges. Na₂SO₄-Lösung gewaschen, die organische Phase mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt **60** wurde mit einer Ausbeute von 58 % erhalten. Im nächsten Schritt wurde der Pyrrolbaustein **58** zusammen mit PyBOP und DIPEA in DMF gelöst.

Anschließend wurden **60** und DMAP hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde zuerst für 2 h bei 30 °C und daraufhin über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde zu Eiswasser gegeben, um das Rohprodukt zu fällen. Danach wurde es in DCM gelöst und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂; DCM/EE 1:1) und **61** mit einer Ausbeute von 60 % isoliert. Im letzten Schritt wurde die Cbz-Schutzgruppe entfernt. Dazu wurde **61** in Methanol gelöst und mit Pd/C versetzt. Anschließend wurde über Nacht unter Wasserstoffatmosphäre gerührt. Der Katalysator wurde abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Das Lösungsmittel wurde daraufhin im Vakuum entfernt und Produkt **62** mit einer Ausbeute von 72 % isoliert.

Das so hergestellte primäre Amin kann nun in der nachfolgend beschriebenen Imidisierungsreaktion umgesetzt werden. Diese wurde in Anlehnung an die von *Langhals* 2005 publizierte Methode durchgeführt (Abbildung 3.18).^[68]

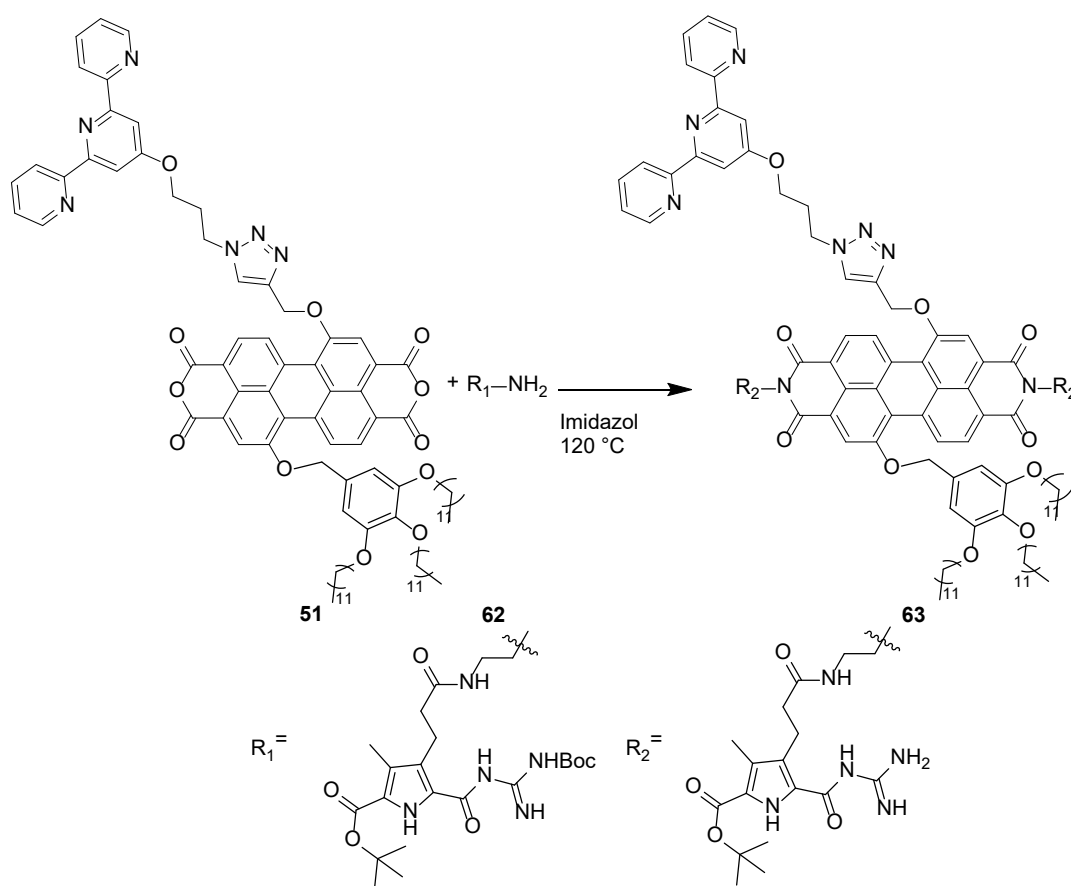


Abbildung 3.18: Imidisierung des Rohproduktes **51** mit Molekül **62** zu Produkt **63**.

Dazu wurde das Rohprodukt **51** zusammen mit dem Pyrrolbaustein **62** in Imidazol vorgelegt und unter Argon für insgesamt 4.5 h bei 120 °C erhitzt. Während des Erhitzens wurde mehrmals ein kurzzeitiges Vakuum erzeugt, um Reaktionswasser aus dem Gemisch zu entfernen. Beim Abkühlen wurde mit Ethanol verdünnt und die Lösung anschließend auf 2 N HCl gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert. Es wurde versucht, das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO₂;

Dichlormethan/Methanol 9.5:0.5 -> 8:2) zu reinigen. Allerdings gelang dies nicht vollständig. Aufgrund der geringen vorhandenen Menge und der schlechten Laufeigenschaften konnte eine Trennung mittels präparativer HPLC oder MPLC nicht durchgeführt werden. Die Signale im ^1H -NMR-Spektrum konnten aufgrund der vorhandenen Verunreinigungen nicht zugeordnet werden. Allerdings konnte mittels ESI-MS das folgende Fragment **64** nachgewiesen werden, das dem gewünschten Produkt **63** zugeordnet werden kann (Abbildung 3.19):

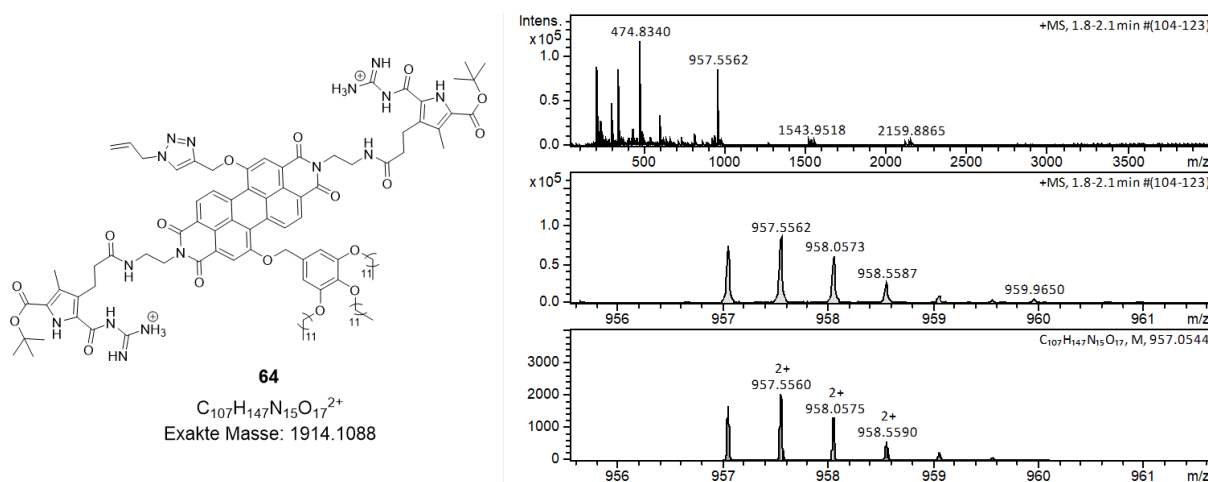


Abbildung 3.19: Nachgewiesenes Fragment des Zielmoleküls **63**. Oben: gemessenes Übersichtsspektrum; Mitte: vergrößerter Bereich; Unten: berechnetes Spektrum.

Zu dem Fragment **64** kam es durch Abspaltungen der Boc-Schutzgruppen des Guanidins, was sowohl während der Reaktion als auch während der Ionisierung passieren kann. Zusätzlich kam es zu einer α -Spaltung an der Tpy-O-C-Bindung.

3.2.4 Resümee der 1. Route

Die 1. Syntheseroute hat gezeigt, dass es prinzipiell möglich ist, ein Molekül zu synthetisieren, welches alle drei Bindungsstellen enthält. Allerdings sind einige Modifizierungen nötig, um sowohl die Löslichkeit des Produktes als auch der Zwischenprodukte zu gewährleisten. So hat sich im Verlauf der Route gezeigt, dass die Klick-Reaktion zwischen Terpyridineinheit und PBI-Grundgerüst einfacher abläuft, wenn ein Linker eingeführt wird, der die Flexibilität des Moleküls und somit die Löslichkeit des Moleküls erhöht. Trotzdem sind für diesen Reaktionsschritt immer noch eine Mikrowelle und hohe Temperaturen nötig. Daher könnte es für die zukünftige Synthesepipeline besser sein, auf die Klick-Reaktion zur Verknüpfung von Terpyridineinheit und PBI-Grundgerüst zu verzichten. Als weiteres Resultat lässt sich festhalten, dass es ungünstig ist, das System zu einer fortgeschrittenen Stufe zum Bisanhydrid umzusetzen, da hierfür sehr drastische Reaktionsbedingungen nötig sind, wie hohe Temperaturen und ein großer Überschuss an Kaliumhydroxid. Gleichzeitig ist die Löslichkeit des entstehenden Produktes häufig sehr schlecht, sodass eine Isolierung von den Nebenprodukten

schwierig oder unmöglich gemacht wird. Unter Berücksichtigung dieser Resultate wird ein neuer Syntheseansatz vorgestellt.

3.3 Ansatz 2

3.3.1 Einleitung

Unter Berücksichtigung der in Ansatz 1 erlangten Erkenntnisse wurde ein neues System entworfen. Dieses ist in Abbildung 3.20 gezeigt.

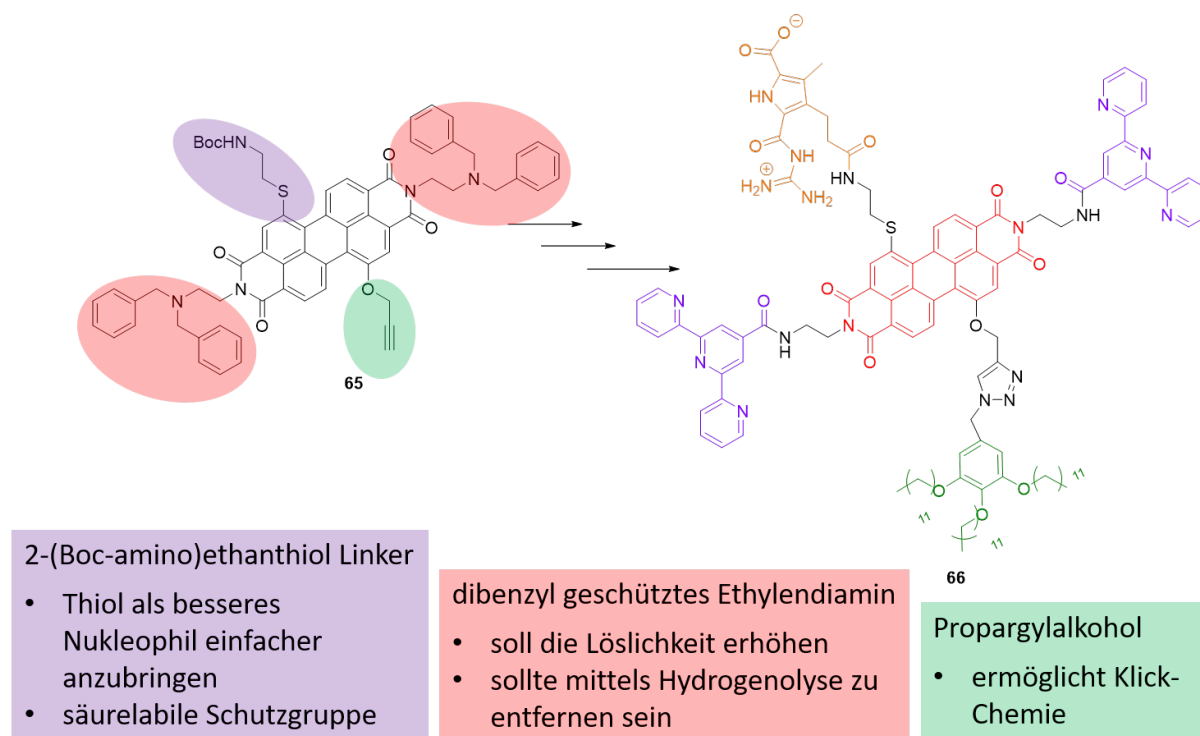


Abbildung 3.20: Synthese des Zielmoleküls **66** ausgehend von einem voll funktionalisiertem PBI-Grundgerüst **65**.

Links in der Abbildung ist ein vollständig mit orthogonal geschützten Linkern versehenes PBI-Grundgerüst gezeigt **65**. Durch die Anbringung der Linker zu Beginn der Route soll verhindert werden, dass an späterer Stelle der Reaktionssequenz harsche Bedingungen, wie z. B. das Kochen mit KOH, benötigt werden. Dazu werden in den Imid-Positionen zweifach benzylgeschützte Ethylendiamine als Linker verwendet. Die Benzylschutzgruppen sollten durch Hydrogenolyse zu entfernen sein und gleichzeitig die Löslichkeit des Moleküls bis zur Einführung einer weiteren löslichkeitsfördernden Gruppe gewährleisten. An einer Bay-Position soll ein *N*-Boc geschütztes Cysteamin eingeführt werden. Der Vorteil bei der Verwendung eines Thiols ist, dass dieses ein besseres Nukleophil ist, daher kann eine nukleophile Substitution unter milderen Bedingungen ablaufen. Gleichzeitig ist die Boc-Schutzgruppe säurelabil und lässt sich meist in einer quantitativ verlaufenden Reaktion abspalten. An der anderen Bay-Position soll eine Dreifachbindung angebracht werden, um eine Verknüpfung mit anderen Bausteinen mittels Klick-Chemie zu ermöglichen. Im rechten Teil der Abbildung ist eine

Möglichkeit gezeigt, wie ein Zielmolekül ausgehend von dem vollständig modifizierten PBI-Grundgerüst aussehen könnte. Mittels Klick-Reaktion könnte die löslichkeitsfördernde Gruppe eingeführt werden. Wird die Reaktionssequenz so geführt, dass sich die Terpyridineinheit noch nicht im Molekül befindet, läuft die Klick-Reaktion möglicherweise einfacher, da es nicht zur Komplexbildung des Kupfers durch das Terpyridin kommen kann. Neben dieser einen gezeigten Möglichkeit sind natürlich ausgehend von diesem Baustein auch andere Kombinationen möglich, wie zweimal zwitterionische-, einmal Terpyridin- Einheit oder auch die Verwendung einer beliebigen anderen löslichkeitsfördernden Gruppe für polare Medien.

3.3.2 Retrosynthese Ansatz 2

In Abbildung 3.21 ist eine mögliche Syntheseroute in Form einer Retrosynthese dargestellt.

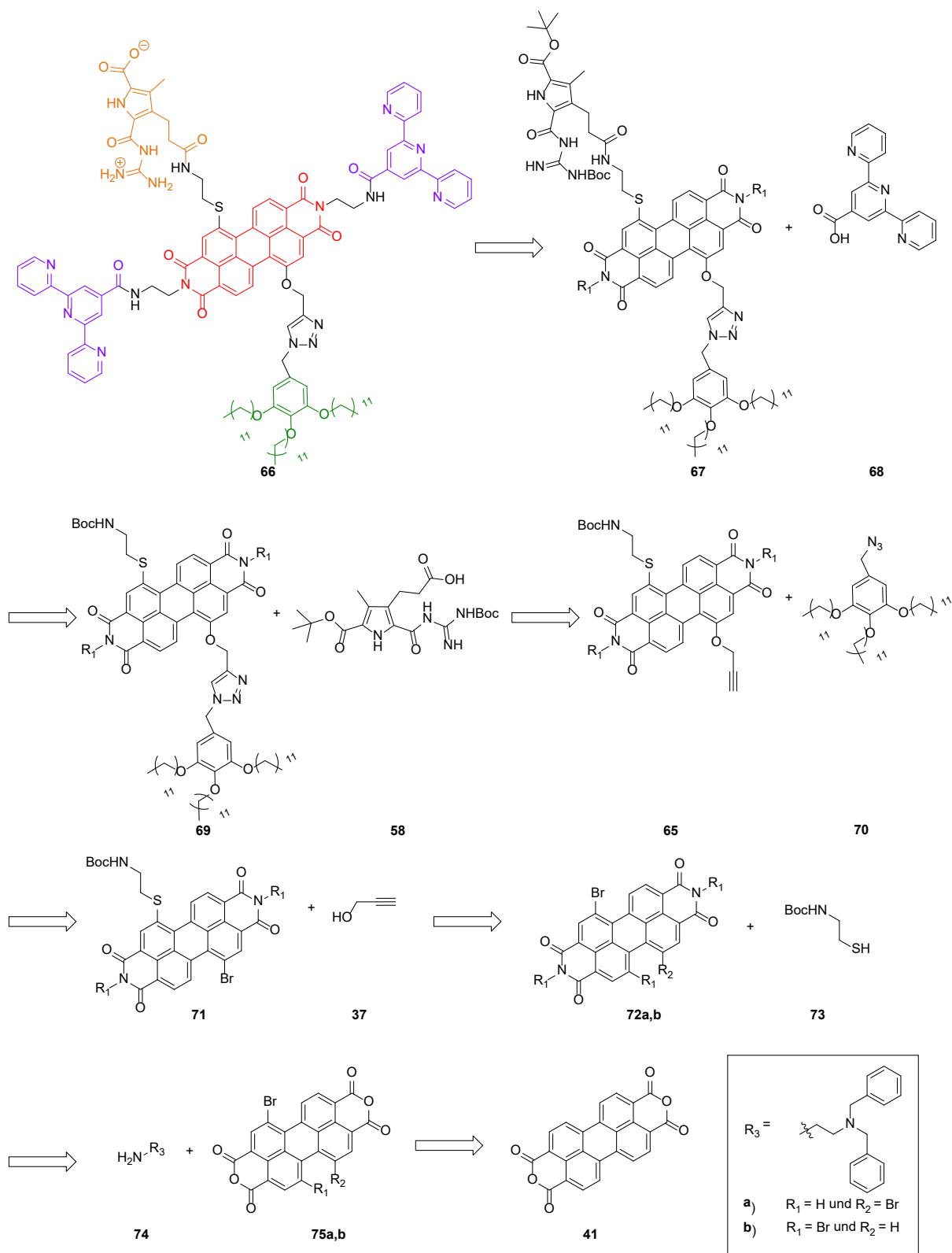


Abbildung 3.21: Retrosynthese von Zielmolekül **66** ausgehend vom kommerziell erhältlichen Bisanhydrid **41** und dem geschützten Linker **74**.

Ausgangssubstanz ist das PTCDA, welches im ersten Schritt bromiert werden muss. Anschließend muss Ethylendiamin zweifach benzylgeschützt werden und kann dann mittels Imidisierung mit **75a,b** verknüpft werden. Molekül **72a,b** liegt als Isomerengemisch vor, welches an dieser Stelle oder im späteren Verlauf der Route getrennt werden muss. In den nächsten beiden Schritten soll dann die unterschiedliche Substitution an den beiden Bay-Positionen erfolgen. Im Anschluss soll erst die löslichkeitsfördernde Gruppe mittels Klick-Chemie eingebracht werden und nach dem Entfernen der Boc-Schutzgruppe die geschützte zwitterionische-Einheit mittels Amidkupplung mit dem Grundgerüst verknüpft werden. Nach dem Entfernen der Benzylschutzgruppen sollen dann die Terpyridineinheiten mittels Amidkupplung eingeführt werden. Dies hat den Vorteil, dass erst zum Schluss der Syntheseroute spezielle Chromatographiebedingungen, wie z. B. die Verwendung von im Vergleich zu SiO₂ teurerem basischem Aluminiumoxid, nötig sind.

3.3.3 Durchgeführte Synthesen

In einem ersten Schritt wurde die Bromierung des Bisanhydrids **41** nach einer literaturbekannten Vorschrift durchgeführt.^[55]

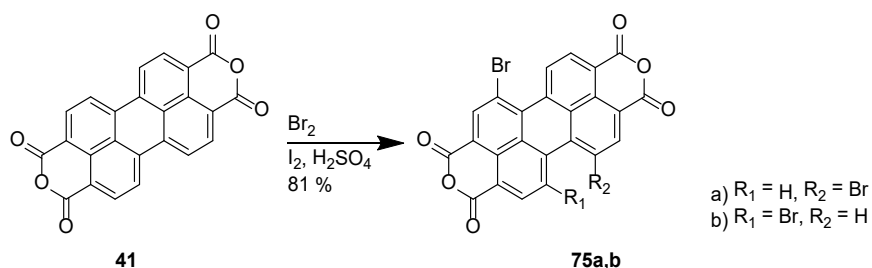


Abbildung 3.22: Bromierung des Bisanhydrids **41**.

Dazu wurde **41** in Schwefelsäure suspendiert und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Iod hinzugegeben und die Suspension auf 85 °C erhitzt. Daraufhin wurde zu dieser über 1.5 h hinweg Brom zugetropft und über Nacht weiter erhitzt. Der Überschuss an Brom wurde mittels Argon entfernt. Anschließend wurde das Produkt durch Zugabe von Wasser gefällt und mittels G4-Fritte abfiltriert. Das Produkt wurde mit Wasser gewaschen und anschließend getrocknet. Es wurden eine Ausbeute von 81 % an Produkt **75a,b** sowie weitere Nebenprodukte isoliert. Eine weitere Aufarbeitung sowie die Trennung der entstehenden Isomere ist an dieser Stelle aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht möglich.

Abbildung 3.23 zeigt die Synthese des benzylgeschützten Ethylendiamins, wobei die Ausgangssubstanz Mono-*N*-Boc-Ethylendiamin ist. Dieses wurde entsprechend einer Literaturvorschrift für ein vergleichbares Molekül umgesetzt.^[69] Mono-*N*-Boc-Ethylendiamin **75** wurde in Acetonitril gelöst. Zu der Lösung wurden Kaliumcarbonat und eine katalytische Menge an Tetrabutylammoniumiodid hinzugegeben.

Durchführung und Diskussion

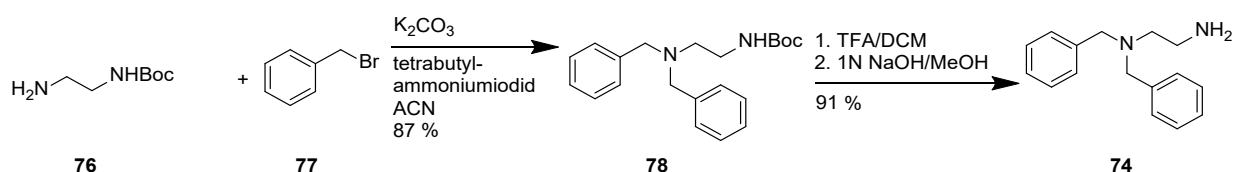


Abbildung 3.23: Synthese des benzylgeschützten Ethylendiamins **74**.

Anschließend wurde unter Rühren langsam Benzylbromid **77** zugetropft. Die erhaltene Suspension wurde für 18.5 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Chloroform versetzt. Der Feststoff wurde abfiltriert und zweimal mit Chloroform gewaschen. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO_2 ; Cyclohexan/Ethylacetat 4:1) gereinigt. Dadurch konnte das Reinprodukt **78** mit einer Ausbeute von 87 % isoliert werden. Im nächsten Schritt wurde die Boc-Gruppe entfernt. Dazu wurde **78** in einer 1:1-Mischung aus Dichlormethan und Trifluoressigsäure vorgelegt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Um die deprotonierte Version zu erhalten, wurde das Rohprodukt in einer 1:1-Mischung aus 1 N NaOH und Methanol suspendiert und über Nacht gerührt. Das Methanol wurde anschließend im Vakuum entfernt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden daraufhin zweimal mit halbgesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die Natriumchloridlösung wurde daraufhin noch einmal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels im Vakuum entfernt. Das Produkt **74** konnte mit einer Ausbeute von 91 % isoliert werden.

Der nächste Reaktionsschritt wurde in Anlehnung an die Literatur für eine ähnliche Reaktion durchgeführt.^[70]

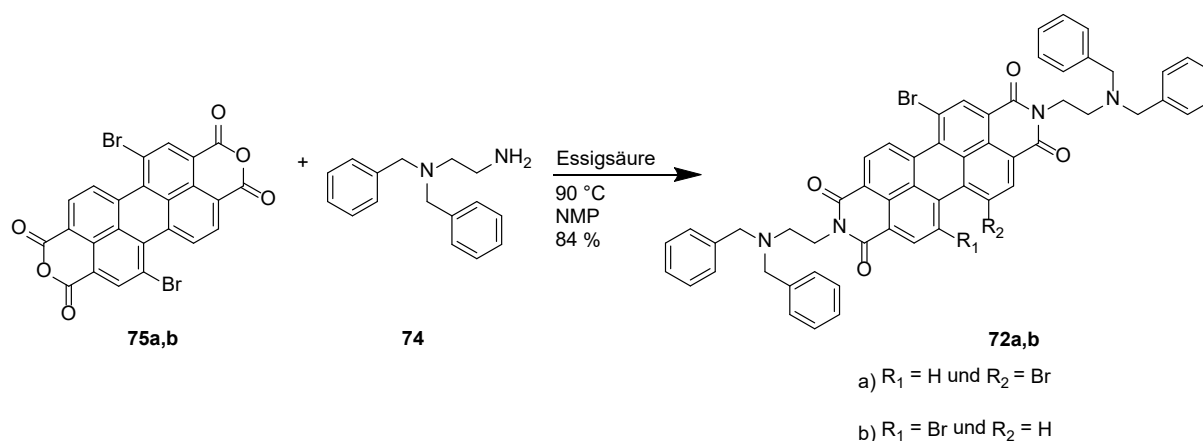


Abbildung 3.24: Imidisierung des bromierten Bisanhydrids **75a,b** mit dem geschützten Ethylendiamin **74**.

Die beiden Edukte **75a,b** und **74** wurden zusammen mit Eisessig in NMP suspendiert. Anschließend wurde unter Argon für 5 h bei 90 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionslösung auf Eis

gegeben und zur vollständigen Präzipitation des Rohproduktes über Nacht stehen gelassen. Dieses wurde abfiltriert und zweimal säulenchromatographisch gereinigt (Erstes Mal: SiO₂; Dichlormethan/Methanol 10:0.08; Zweites Mal: SiO₂; Dichlormethan/Methanol/Eisessig: 10:0.3:0.1). Das erwartete Produkt **72a,b** konnte mit einer Ausbeute von 84 % isoliert werden. Allerdings lag ein Gemisch des 1,6- und des 1,7-Regioisomers vor. Die beiden Regioisomere ließen sich nicht mittels Säulenchromatographie voneinander trennen, sodass im Folgenden versucht wurde, diese mittels Umkristallisation zu separieren. Dazu wurde sowohl ein Gemisch aus Dichlormethan und Methanol (3:1) als auch ein Gemisch aus Dichlormethan und n-Hexan (2:1) getestet. Allerdings konnte mittels ¹H-NMR-Spektroskopie keine Anreicherung eines Isomers beobachtet werden. Als Nächstes wurde das Isomerengemisch mittels Zugabe von Salzsäure und Essigsäure in das jeweilige Salz umgewandelt und eine erneute Umkristallisation durchgeführt. Allerdings zeigte sich auch hier keine Trennung der Isomere. Da es literaturbekannte Beispiele gibt, in denen die Trennung der Regioisomere nach der Bay-Substitution durch stark unterschiedliche Löslichkeiten oder mittels „slow column chromatography“ möglich ist, wurde die Funktionalisierung erst einmal mit dem Isomerengemisch weiter durchgeführt.^[71,72]

Im nächsten Syntheseschritt wurde die Monosubstitution in Bay-Position wie in Abbildung 3.25 gezeigt durchgeführt. Dafür wurde in Anlehnung an das von *Santosh* publizierte Verfahren gearbeitet.^[73] **72a,b** wurde zusammen mit 18-Krone-6 und Kaliumcarbonat in Tetrahydrofuran suspendiert. Nach einigen Minuten wurde das *N*-Boc-Cysteamin hinzugegeben und die Suspension über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reinigung erfolgte mittels zweifacher Säulenchromatographie (SiO₂; DCM/MeOH 99:1).

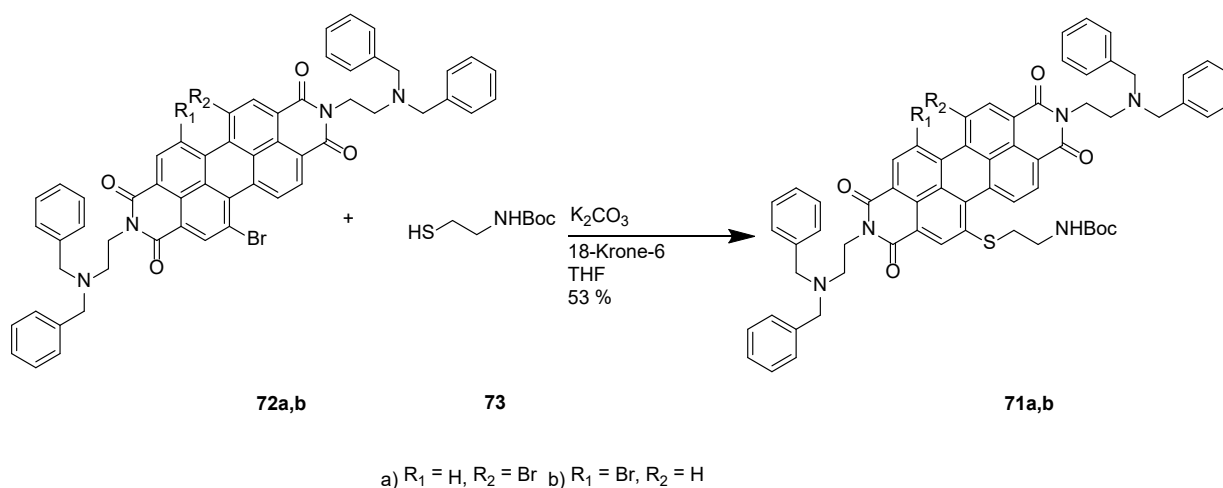
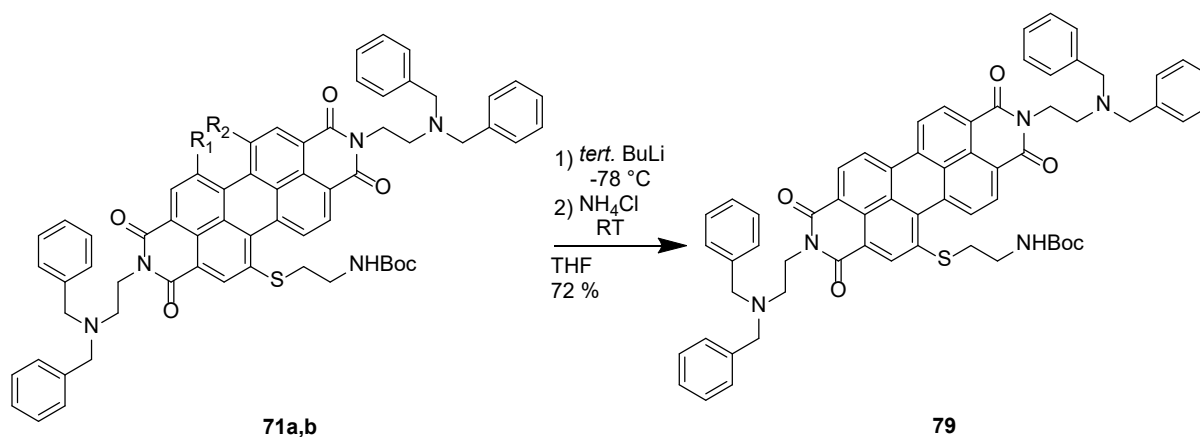


Abbildung 3.25: Monosubstitution in der Bay-Position des Moleküls **72a,b**.

Das erwartete Isomerengemisch **71a,b** konnte mit einer Ausbeute von 53 % isoliert werden. Des Weiteren konnten 25 % des Eduktes **72a,b** sowie 15 % des zweifach substituierten Produktes isoliert werden. Die Regioisomere konnten mittels der durchgeführten Säulenchromatographie nicht getrennt

werden. Da sich auch hier die Löslichkeit nicht dramatisch unterschied, wurde das Isomerengemisch noch einmal sehr langsam chromatographiert. Hierbei zeigte sich keine Auftrennung der einzelnen Isomere.

Da sich die Isomere auf diesem Wege nicht trennen ließen, wurde das noch vorhandene Bromatom entfernt (Abbildung 3.26).



a) $R_1 = \text{H}, R_2 = \text{Br}$ b) $R_1 = \text{Br}, R_2 = \text{H}$

Abbildung 3.26: Debromierung von **71a,b** zu **79**.

71a,b wurde in THF gelöst und die Lösung auf -78°C gekühlt. Anschließend erfolgte die tropfenweise Zugabe von *tert.* Butyllithium. Danach wurde das Reaktionsgemisch etwas aufgewärmt und gesättigte Ammoniumchloridlösung hinzugegeben. Nachdem das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur aufgewärmt war, wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie gereinigt (SiO_2 ; Dichlormethan/Methanol 10:0.05 \rightarrow 10:0.1). Das Produkt **79** konnte mit einer Ausbeute von 72 % isoliert werden. Im nächsten Schritt wurde die Terpyridinsäure in einer Zweistufenreaktion gemäß Literatur hergestellt (Abbildung 3.27).^[74,75]

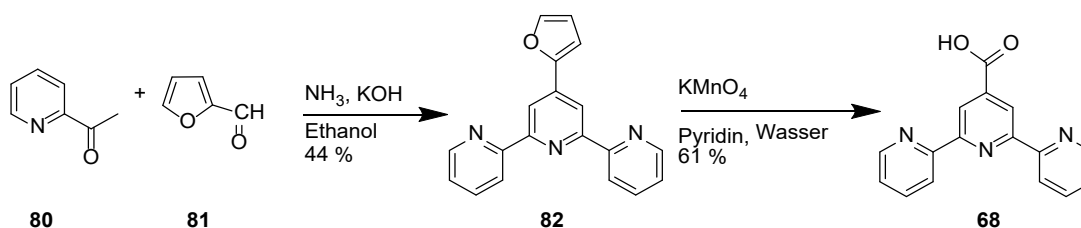


Abbildung 3.27: Herstellung der Terpyridinsäure **68**.

In einem ersten Schritt wurden 2-Acetylpyridin **80** und 2-Furaldehyd **81** in Ethanol gelöst und mit KOH gelöst in wässriger Ammoniaklösung versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 24 h bei 60°C erhitzt und das Lösungsmittel anschließend größtenteils im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde daraufhin mit eiskaltem Ethanol gewaschen und in einer 1:1-Mischung aus Ethanol und Methanol umkristallisiert. Dadurch konnte das Produkt **82** mit einer Ausbeute von 44 % isoliert werden. Dieses

wurde im nächsten Schritt oxidiert. Dazu wurde **82** in Pyridin und Wasser gelöst und vorsichtig mit Kaliumpermanganat versetzt. Nach dem Rühren über Nacht wurde etwas Natriumthiosulfatlösung zugesetzt und der entstandene Braunstein abfiltriert. Es wurde mit Methanol gewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in verdünnter NaOH gelöst und der unlösliche Feststoff abfiltriert. Der pH-Wert wurde daraufhin mit 1 M HCl auf pH 3.9 eingestellt und das präzipitierte Produkt abfiltriert und getrocknet. Somit konnte **68** mit einer Ausbeute von 61 % isoliert werden.

In der darauffolgenden Reaktionssequenz wurde zuerst die Boc-Schutzgruppe entfernt und anschließend das freie Amin **83** mit der Terpyridinsäure **68** gekuppelt (Abbildung 3.28).

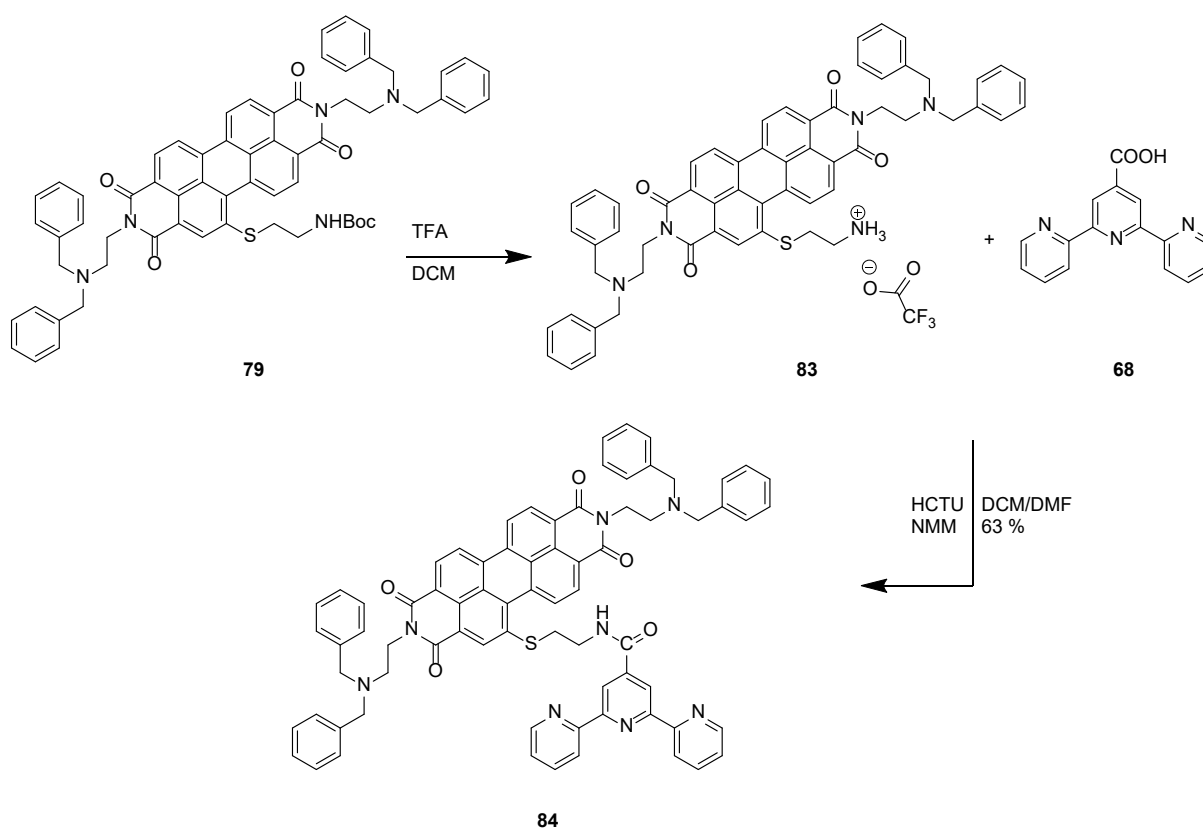


Abbildung 3.28: Boc-Entschützung mit anschließender Kupplung der Tpy-COOH **68**.

Dazu wurde das Edukt **79** in einer Mischung aus Dichlormethan und Trifluoressigsäure für ca. 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt direkt weiter umgesetzt. Dazu wurde **83** in einer 3:1-Mischung aus DMF und DCM gelöst, mit HCTU, NMM sowie der Terpyridinsäure **68** versetzt und für drei Tage gerührt. Da mittels DC-Kontrolle kein vollständiger Umsatz zu beobachten war, wurde erneut NMM und HCTU hinzugegeben und über Nacht gerührt. Am nächsten Tag wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt zweimal säulenchromatographisch (SiO_2 ; Dichlormethan/Methanol 9.2/0.8 und

Dichlormethan/Methanol/Eisessig 9.2:0.8:0.05) gereinigt. Das Produkt **84** konnte mit einer Ausbeute von 63 % isoliert werden.

Im nächsten Schritt sollten die Benzylschutzgruppen entfernt werden (Abbildung 3.29).

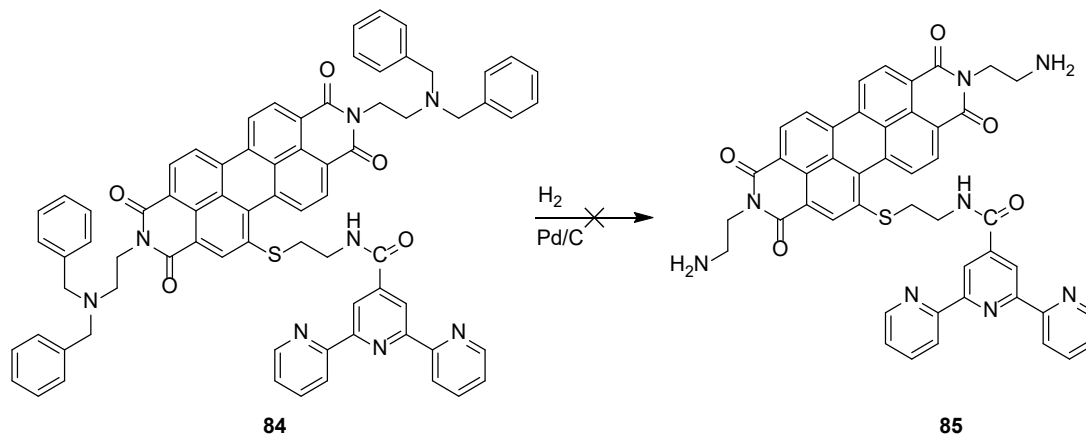


Abbildung 3.29: Geplante Benzyl-Entschützung zu **85**.

In einem ersten Ansatz wurde das Edukt **84** in einer Mischung aus Dichlormethan und Methanol gelöst. Anschließend wurde Pd/C hinzugegeben, ein Wasserstoffballon aufgesetzt und das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Es konnte aber keine Umsetzung zu Produkt **85** festgestellt werden. Da aber noch Edukt vorhanden war, wurde Pd/C abfiltriert und die Reaktion erneut angesetzt. Allerdings zeigte sich wieder keine Umsetzung mittels DC-Kontrolle. In einem neuen Ansatz wurde Pd(OH)₂/C als Katalysator eingesetzt. Allerdings zeigte sich auch hier keine Umsetzung. Um kein weiteres Edukt **84** zu verunreinigen oder zu Nebenprodukten umzusetzen, wurden weitere Reaktionsbedingungen mit der Testsubstanz **86** getestet (Abbildung 3.30):

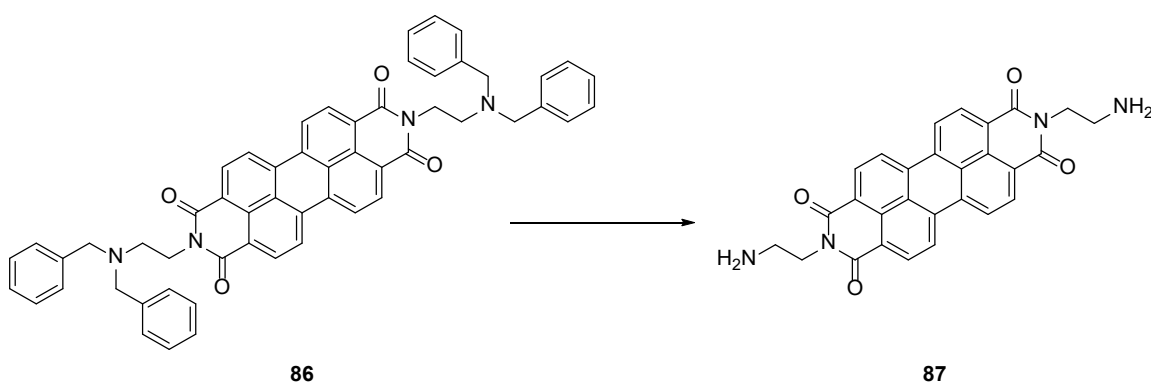


Abbildung 3.30: Modellsystem zur Entschützung der benzylgeschützten Amine.

Auch bei **86** zeigte sich unter den oben beschriebenen Bedingungen keine Umsetzung. Daher wurde als nächster Versuch eine in der Literatur beschriebene Umsetzung mit Ammoniumformiat und Pd/C durchgeführt.^[76] Dazu wurde **86**, Pd/C und Ammoniumformiat in Methanol suspendiert, etwas Ameisensäure zugegeben und über Nacht bei 80 °C erhitzt. Da keine Umsetzung beobachtet werden

konnte, wurden erneut Pd/C, Ammoniumformiat, Ameisensäure und etwas Methanol hinzugegeben und über Nacht bei 80 °C erhitzt. Allerdings wurde keine Umsetzung nachgewiesen, daher wurden im nächsten Schritt drastischere Bedingungen gewählt. Hierzu wurde das Reaktionsgemisch, bestehend aus dem Edukt **86**, Pd/C und MeOH + HCl, mit einer Mikrowelle bei einem Wasserstoffdruck von 6 – 14 bar und einer Temperatur von 100 – 150 °C für mehrere Stunden erhitzt. Die Reaktion wurde mittels MALDI-MS verfolgt. Da keine Kalibration durchgeführt wurde, kommt es zu leichten Abweichungen in den dargestellten Massen (siehe Abbildung 3.31).

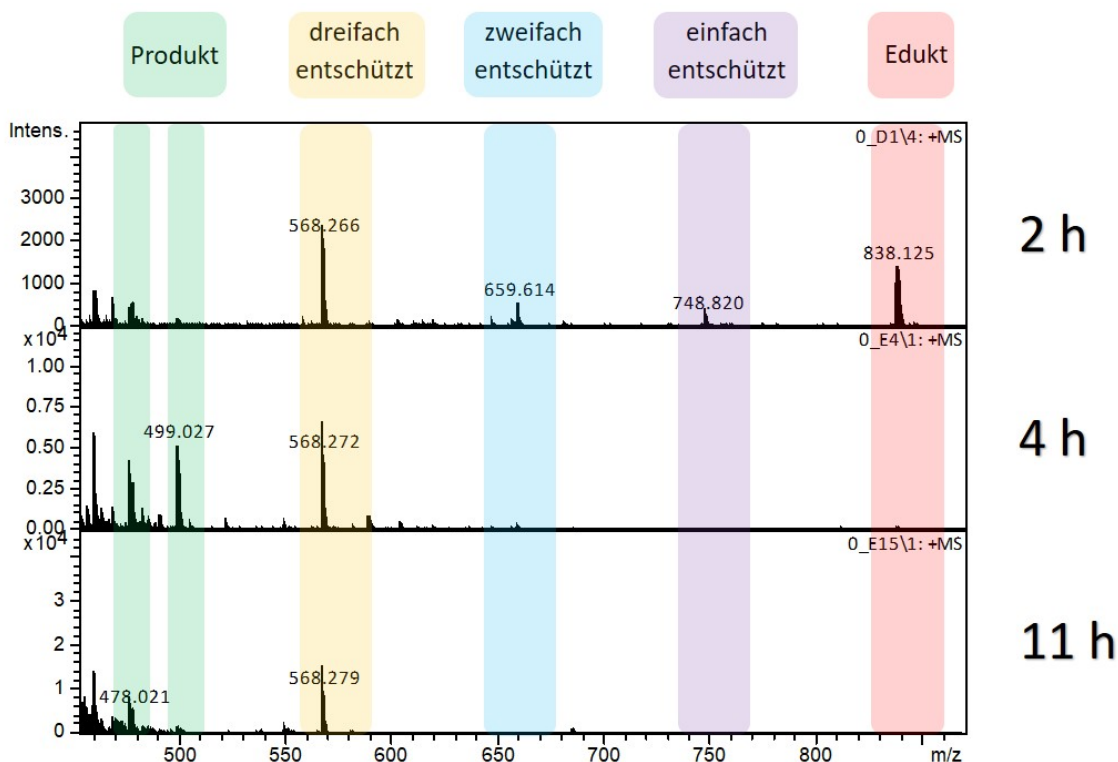


Abbildung 3.31: Zeitabhängige Benzylentschüttung von Molekül **86**, verfolgt mittels MALDI-MS. Grün: Produkt, Gelb: dreifach entschüttet, Blau: zweifach entschüttet, Violett einfach entschüttet, Rot Edukt.

Wie in der Abbildung zu sehen ist, kann ein erstes Produktsignal (Grün) schon nach zwei Stunden Erhitzen unter Druck erhalten werden. Allerdings sind zu diesem Zeitpunkt sowohl das Edukt (Rot) als auch alle denkbaren Zwischenstufen, wie das einfach (Violett), zweifach (Blau) und dreifach (Gelb) entschüttete Molekül zu erkennen. Nach 4 h sind hauptsächlich die einfach-geschüttete Zwischenstufe und das Produkt zu erkennen. Auch bei längerer Reaktionszeit, bis zu 11 h, ist kaum noch eine Änderung mittels MALDI-MS zu erkennen. Da sich die vorgestellte Entschüttung mittels Mikrowellenunterstützung als die beste Variante herausgestellt hat, wurde auch versucht unter diesen Bedingungen das eigentliche Molekül zu entschütteln. Dazu wurde **84** in Methanol + HCl vorgelegt und kurz gerührt. Anschließend erfolgte die Zugabe von Pd/C und es wurde bei einem Wasserstoffdruck zwischen 4.2 und 7.5 bar für 2 x 1 h erhitzt. Die Reaktionskontrolle erfolgte mittels MALDI-MS (siehe Abbildung 3.32).

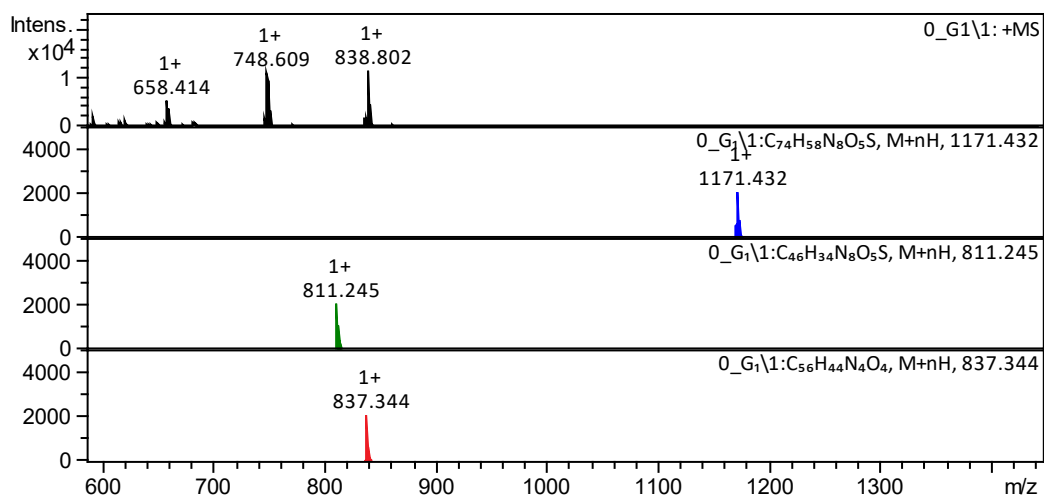


Abbildung 3.32: MALDI-Spektrum zur Reaktionskontrolle der mikrowellenunterstützten Entschützung von **84**. Das Übersichtsspektrum ist in Schwarz, das Edukt in Blau, ein gerechnetes Spektrum für **85** in Grün und Nebenprodukt **86** in Rot dargestellt.

Wie im MS-Spektrum zu sehen, ist im Übersichtsspektrum weder das Edukt- (Blau) noch das erwartete Produkt-Signal (Grün) zu sehen. Dafür finden sich dieselben Signale wie in der vorher gezeigten Abbildung 3.31 bei ca. 838. Dieses Signal stimmt annähernd mit dem gerechneten Spektrum für **86** (Rot) überein. Zu der Abweichung kommt es, da die Messung nicht kalibriert wurde.

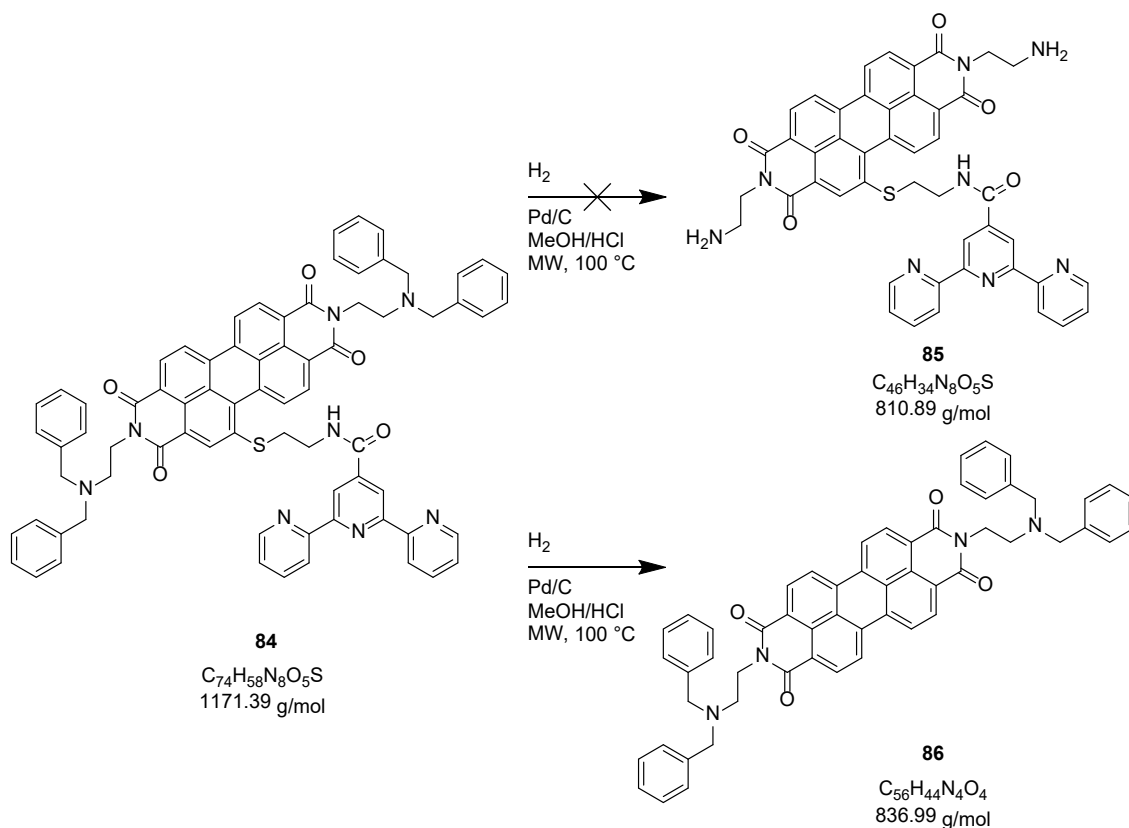


Abbildung 3.33: Spaltung des Thioethers anstatt der Benzylentschützung.

Daraus resultiert, dass bevor es zur vollständigen Entschützung der Amine kommt, eher die Spaltung des Thioethers erfolgt und so Molekül **86** erhalten wird (Abbildung 3.33).

Somit ist eine weitere Modifizierung dieses Moleküls, wie ursprünglich geplant, nicht mehr auf einfachem Wege zu erreichen. Daher wurde die Syntheseroute an dieser Stelle beendet.

3.3.4 Resümee der 2. Route

Als kurzes Fazit aus dieser Route lässt sich ziehen, dass es sinnvoll ist, ein literaturbekanntes Molekül zur Trennung der 1,6- und 1,7-Regioisomere zu verwenden und dieses dann anschließend weiter zu modifizieren, auch wenn die geplante Syntheseroute dadurch länger wird. Benzylgeschützte Amine scheinen zwar die Löslichkeit des Bausteins positiv zu beeinflussen, allerdings sind sie im gewählten Molekül stabiler als andere Molekülteile, wie z. B. der Thioether. Daher sollte auch auf diese verzichtet werden.

3.4 Ansatz 3

3.4.1 Einleitung

Eine Lösung, die zumindest das Problem der sich bildenden und häufig schwer zu trennenden Regioisomere geschickt behandelt, wurde 2014 von *Sengupta et al.* beschrieben.^[77] Der Artikel beschäftigt sich mit der Synthese eines regioisomerenreinen dibromierten PTCDA im Multigram-Maßstab. Dieses kann dann anschließend mit allen üblichen Reaktionen weitermodifiziert werden, ohne dass eine spätere Isomerentrennung nötig wäre.

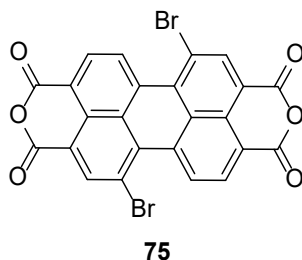


Abbildung 3.34: Regioisomerenreines Perylenbisanhydrid **75**.

Dazu wird das nur in Schwefelsäure lösliche Edukt 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid in einen gut löslichen Tetraester überführt. Dieser kann daraufhin bei milden Temperaturen bromiert werden. Die beiden bei der Bromierung entstehenden Isomere können in diesem Fall durch wiederholtes Umkristallisieren getrennt werden. Anschließend erfolgt die Verseifung zurück zum Bisanhydrid **75**, das als universell einsetzbares Grundgerüst verwendet werden kann. Aufgrund dieser, zu dem Zeitpunkt neu publizierten Variante, wurde eine neue Syntheseroute entwickelt und die alten Syntheserouten nicht weiterverfolgt.

3.4.2 Retrosynthese Ansatz 3

In Abbildung 3.35 ist die entsprechend modifizierte Syntheseroute zu Molekül **88** gezeigt. Dabei wurden sowohl für die Einzelbausteine auch als für die Modifikation der einzelnen PBI-Positionen literaturbekannte Strategien verwendet, die gegebenenfalls an die jeweiligen Bedürfnisse angepasst wurden.

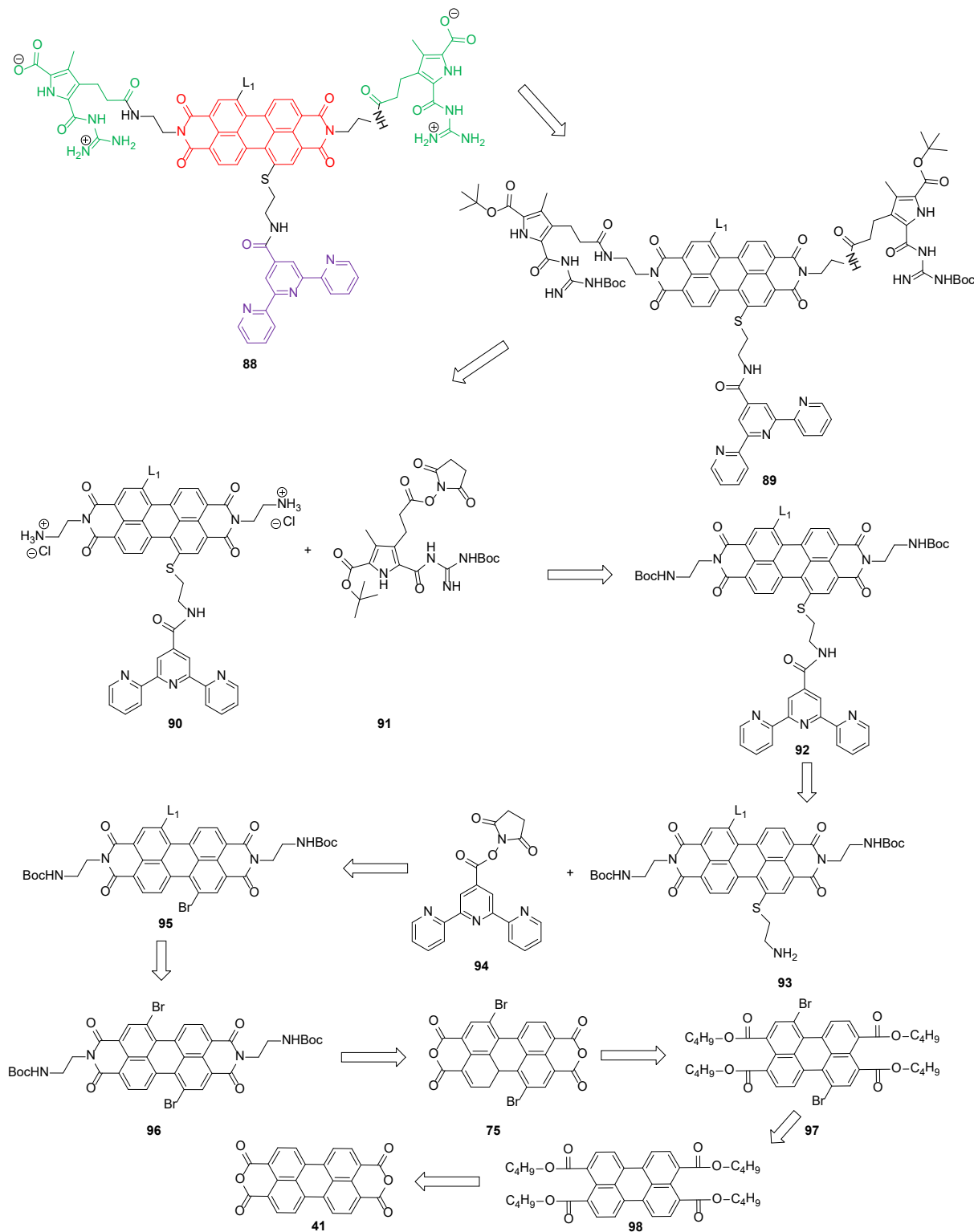


Abbildung 3.35: Retrosynthese des zweifach zwitterionischen Moleküls **88**.

Wie schon einleitend beschrieben, wurde die von *Sengupta* et al. beschriebene Syntheseroute verwendet, um zum isomerenreinen dibromierten Bisanhydrid zu gelangen.^[77] Die Verknüpfung der zwei unterschiedlichen Bindungsmotive sollte jeweils über flexible Linker erfolgen, um eine gute Löslichkeit des Zielproduktes zu gewährleisten. Der Linker sollte jedoch nicht zu lang sein, um intramolekulare Aggregate zu unterbinden. Daher wurden jeweils C2-Linker verwendet, von denen das Ethylendiamin Mono-Boc-geschützt wurde, um eine Polymerisierungsreaktion zu unterbinden. Zusätzlich soll eine löslichkeitsfördernde Gruppe in einer der Bay-Positionen angebracht werden. Die unterschiedliche Substitution der Bromatome kann durch die Verwendung eines Unterschusses an Nukleophil erreicht werden. Anschließend können dann die literaturbekannten Bindungsmotive **91** und **94** mittels Hydroxysuccinimidaktivester eingeführt werden.^[74] Nach dem Entfernen der Schutzgruppen und Aufarbeitung sollte dann das Zielmolekül **87** erhalten werden.

3.4.3 Durchgeführte Synthesen

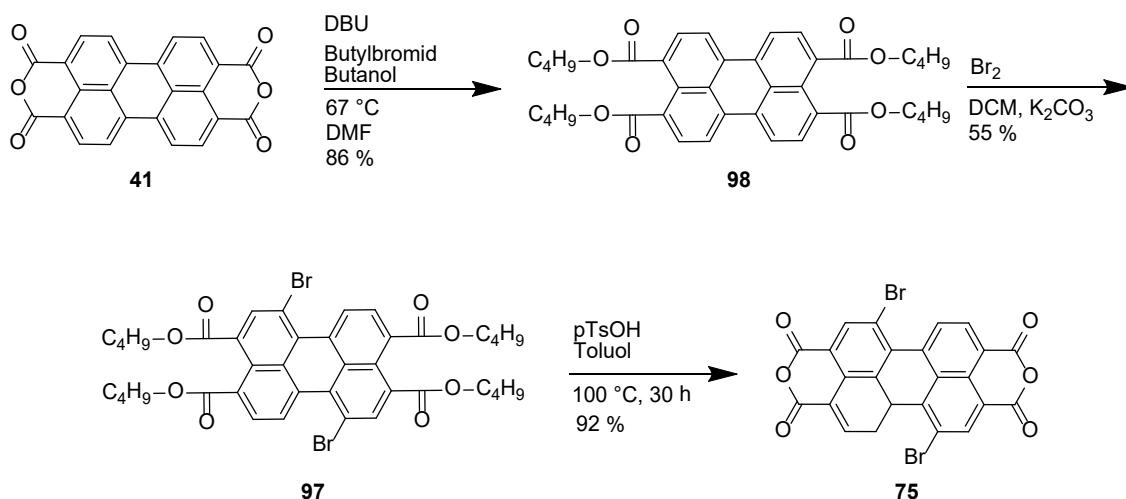


Abbildung 3.36: Synthese des isomerenreinen Produktes **75**.

Die Synthese des bromierten Bisanhydrid **75** wurde anhand Literatur^[77] durchgeführt, wobei die Trennung der Isomere leicht abgewandelt wurde. Im ersten Schritt wurde das Bisanhydrid **41** zusammen mit DBU und Butanol in DMF suspendiert und für 30 Minuten unter Rühren bei 67 °C erhitzt. Daraufhin erfolgte die Zugabe von *n*-Brombutan und es wurde für drei Stunden weiter erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Abkühlen unter Rühren auf Wasser gegossen und für 15 Minuten weitergerührt. Der präzipitierte Feststoff wurde abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen. Das Rohprodukt wurde über eine Silica-Filtrations-Säule mit Dichlormethan als Laufmittel gereinigt. So konnte das Produkt **98** mit einer Ausbeute von 86 % isoliert werden. Im nächsten Schritt wurde der Tetraester **98** in Dichlormethan gelöst, mit Brom versetzt und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige Brom wurde mit Natriumdisulfit-Lösung entfernt, die Reaktionslösung mit Dichlormethan verdünnt, mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt **97** bestand hauptsächlich aus dem 1,6- und dem 1,7- dibromierten Isomeren.

Da das in der Literaturvorschrift beschriebene Vorgehen zur Trennung der Isomere mehrere Tage bis Wochen in Anspruch genommen hätte, wurde das Vorgehen ähnlich wie in der Literatur^[51] beschrieben durchgeführt. Dafür wurde das Rohprodukt **97** unter Schütteln in einer minimalen Menge Dichlormethan gelöst und anschließend das neunfache Volumen an Acetonitril hinzugefügt. Die so erhaltene Lösung wurde bei 40 °C solange am Rotationsverdampfer eingedampft, bis ein orangefarbener Feststoff ausfiel. Die überschüssige Lösung wurde abgekühlt und der Feststoff abfiltriert. Durch mehrmaliges Wiederholen konnte eine fast 100%ige Reinheit (nach ¹H-NMR) erzielt werden.

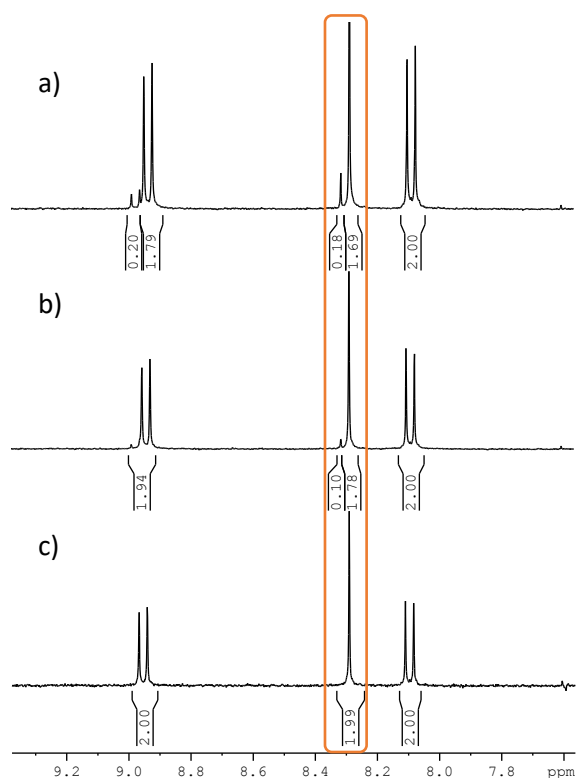


Abbildung 3.37: Die ¹H-NMR-Spektren zeigen die Isomerenreinigung von Molekül **97** mittels Umkristallisation. a) 1. Umkristallisation, b) 2. Umkristallisation c) isomerenreines Produkt (in CDCl₃).

In Abbildung 3.37 sind exemplarisch drei ¹H-NMR-Spektren (in CDCl₃) abgebildet, die zeigen, wie sich die Reinheit des Produktes **97** nach den einzelnen Umkristallisationsschritten ändert. Die aromatischen H-Signale des 1,6-Isomers liegen sehr eng bei denen des 1,7-Isomers und sind daher nicht immer basisliniengetrennt aufgelöst. Zur Reinheitsbestimmung wurde das Signal bei ca. 8.3 ppm verwendet. So zeigt a) das Spektrum nach der 1. Umkristallisation mit einer Reinheit von ca. 91 %, b) nach der 2. Umkristallisation mit einer Reinheit von 95 % und c) zeigt kein 1,6-Isomer mehr. Die Ausbeute an isomerenreinem Produkt **97** schwankt, je nachdem wie oft umkristallisiert werden muss und ob die Mutterlauge noch weiter aufgearbeitet wird, bei bis zu 55 %. Die Ausbeute ist etwas geringer als die in der Literatur angegebenen 62 %.^[77] Allerdings ist dieses Verfahren deutlich schneller. Das so erhaltene Produkt wurde im nächsten Reaktionsschritt zusammen mit *p*-Toluolsulfonsäure*H₂O in Toluol für

30 Stunden bei 100 °C gerührt. Nach erneuter Zugabe von *p*-Toluolsulfonsäure*H₂O wurde weiter über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt und das unlösliche Produkt abfiltriert. Dieses wurde anschließend mit Wasser und Methanol gewaschen und daraufhin im Vakuum getrocknet. Danach wurde das Rohprodukt für einige Stunden in Chloroform refluxiert, um Reste des Monoanhydrids zu entfernen. Das Produkt **75** wurde abfiltriert, getrocknet und ohne weitere Aufarbeitung weiter umgesetzt.

Abbildung 3.38 zeigt das Vorgehen für die weitere Modifizierung des PBI-Grundgerüsts.

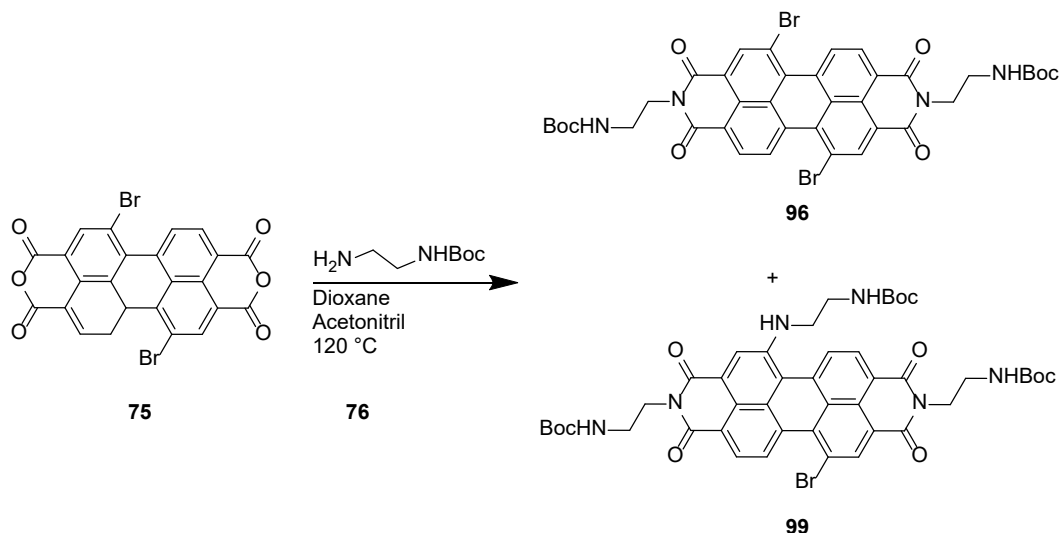


Abbildung 3.38: Imidisierung bzw. Monosubstitution an einer Bay-Position zu den Produkten **96** bzw. **99**.

Der erste Syntheseschritt wurde in Anlehnung an Literatur^[78] durchgeführt. Dazu wurde **75** zusammen mit *N*-Boc-Ethylendiamin in einer 1:1-Mischung aus Dioxan und DMA für 7 Stunden bei 120 °C erhitzt. Die Reaktionslösung wurde zu einer Eis-Kochsalz-Mischung gegeben und über Nacht im Kühlschrank gelagert. Am nächsten Tag wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mittels Säulenchromatographie (SiO₂; Dichlormethan/Methanol 98:2 -> 95:5) gereinigt. Allerdings wurde nicht wie erwartet Produkt **96** als Hauptprodukt isoliert, sondern Produkt **99** mit einer Ausbeute von 49 %. Als weiteres Nebenprodukt konnte mittels MALDI-MS das vierfach substituierte Produkt nachgewiesen werden. Der Grund, warum das dreifach substituierte Molekül und nicht das zweifach substituierte als Hauptprodukt erhalten wurde, ist der, dass mit einem Überschuss an *N*-Boc-Ethylendiamin gearbeitet wurde. Da aber in diesem Fall nicht - wie häufig üblich - unter Säurekatalyse gearbeitet wurde, um die Boc-Gruppen zu erhalten, war die nukleophile Substitution des Broms ebenfalls begünstigt. Das so entstandene Hauptprodukt **99** besaß nur noch zwei unterschiedlich reaktive Stellen, die zur weiteren Modifikation vorhanden waren. Die drei Boc-geschützten Amine auf der einen und das Brom in der Bay-Position auf der anderen Seite. Daher war nur noch die Anbringung von zwei unterschiedlichen Einheiten an diesem Molekül möglich. Da aber auch schon die Verwendung der C2-Linker, zumindest

in unpolaren Lösungsmitteln, die Löslichkeit erhöhen sollten, wurde sich dafür entschieden, die Route abzuändern und mit Molekül **99** weiterzuarbeiten. Daher wird im Folgenden versucht, eine Terpyridin- und drei zwitterionische-Einheiten ins Molekül einzubringen. Der geplante weitere Verlauf ist retrosynthetisch in Abbildung 3.39 gezeigt. Dabei sind die Schritte quasi identisch zu der ursprünglich geplanten Syntheseroute, es fällt lediglich ein Schritt, die Einführung der löslichkeitsfördernden Gruppe, weg. Dieser wird durch die Einbringung eines weiteren C2-Linkers ersetzt.

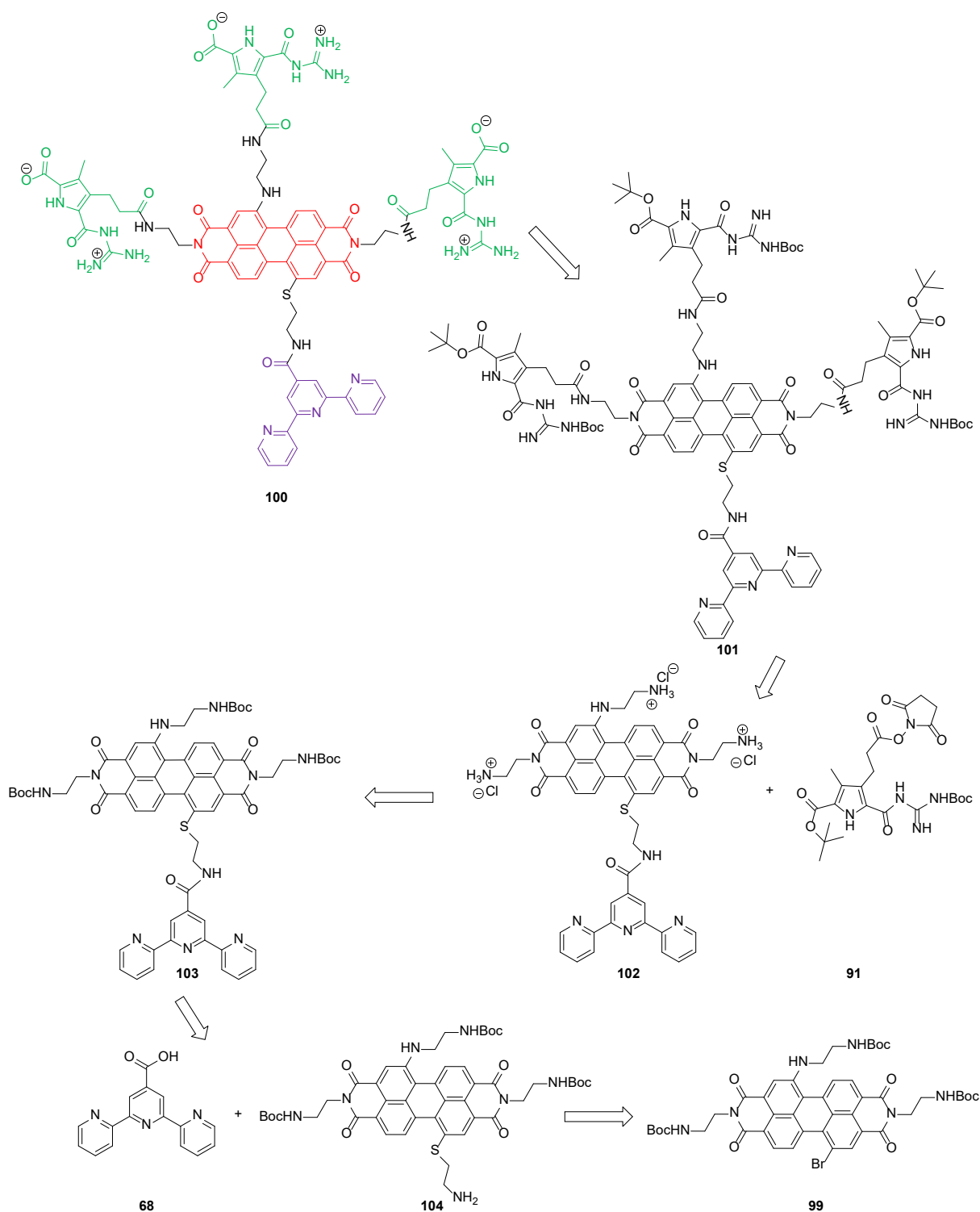
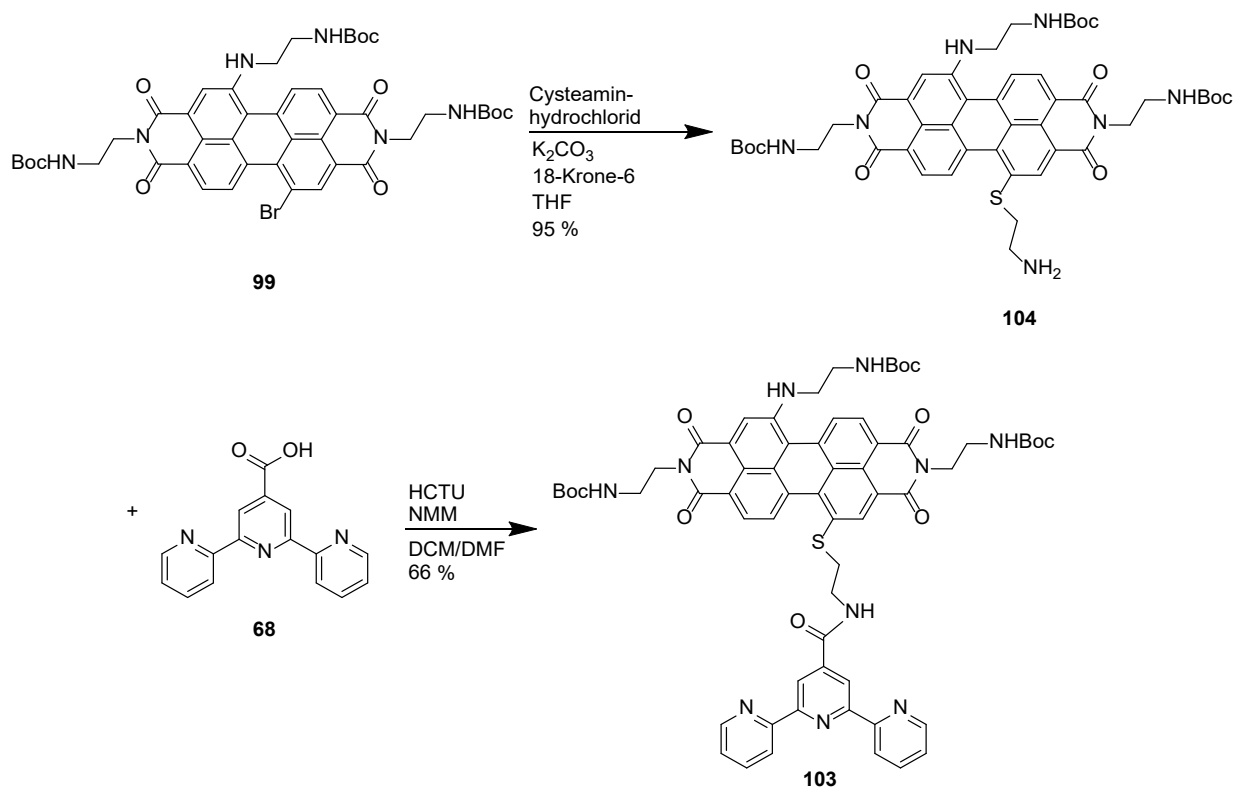


Abbildung 3.39: Retrosynthese der modifizierten Route zu Zielmolekül **100**.

Der nächste Reaktionsschritt wurde in Anlehnung an Literatur^[51,79] durchgeführt. **99** wurde zusammen mit Cysteamin*HCl, Kaliumcarbonat und 18-Krone-6 in Tetrahydrofuran suspendiert und für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt.

Abbildung 3.40: Einführung des C2-Linkers an der zweiten Bay-Position sowie die anschließende Reaktion mit der Terpyridinsäure **68**.

Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Feststoff in Dichlormethan und gesättigter Natriumchlorid-Lsg. gelöst. Nach dem Trennen der Phasen wurde die organische Phase noch zweimal mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach zweimaliger säulenchromatographischer Trennung (SiO_2 ; Dichlormethan/Methanol 95:5 und Dichlormethan/Methanol/ NH_3 97:3:0.5) wurde das Produkt **104** mit einer Ausbeute von 95 % erhalten. Bei dem ersten Schritt handelt es sich um eine Kupplungsreaktion. Hierbei wurde **104** zusammen mit der Terpyridinsäure **68**, NMM und HCTU in einer 1:1-Mischung aus Dichlormethan und DMF gelöst und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO_2 ; Dichlormethan/Methanol/ NH_3 9.7:0.3:0.1) vorgereinigt. Die abschließende Reinigung erfolgte mittels präparativer Dünnschichtchromatographie unter den gleichen Laufmittelbedingungen. Das Produkt **103** konnte mit einer Ausbeute von 66 % isoliert werden.

Der für die Amidkupplungsreaktion benötigte Aktivester **91** wurde aus der freien Säure **58** hergestellt (Abbildung 3.41).

Durchführung und Diskussion

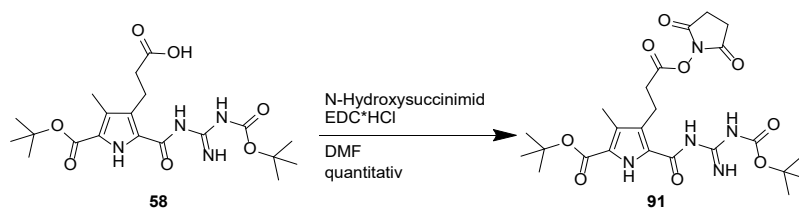


Abbildung 3.41: Synthese des Hydroxysuccinimidaktivesters **91**.

58 und N-Hydroxysuccinimid wurden in DMF vorgelegt und mittels Eis-Salz-Bad gekühlt. Danach wurde EDC*HCl zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wurde Wasser auf das Reaktionsgemisch gegeben und mit Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung, Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und Produkt **91** mit einer quantitativen Ausbeute isoliert.

In dem nächsten Syntheseschritt erfolgte die Abspaltung der Boc-Schutzgruppen.

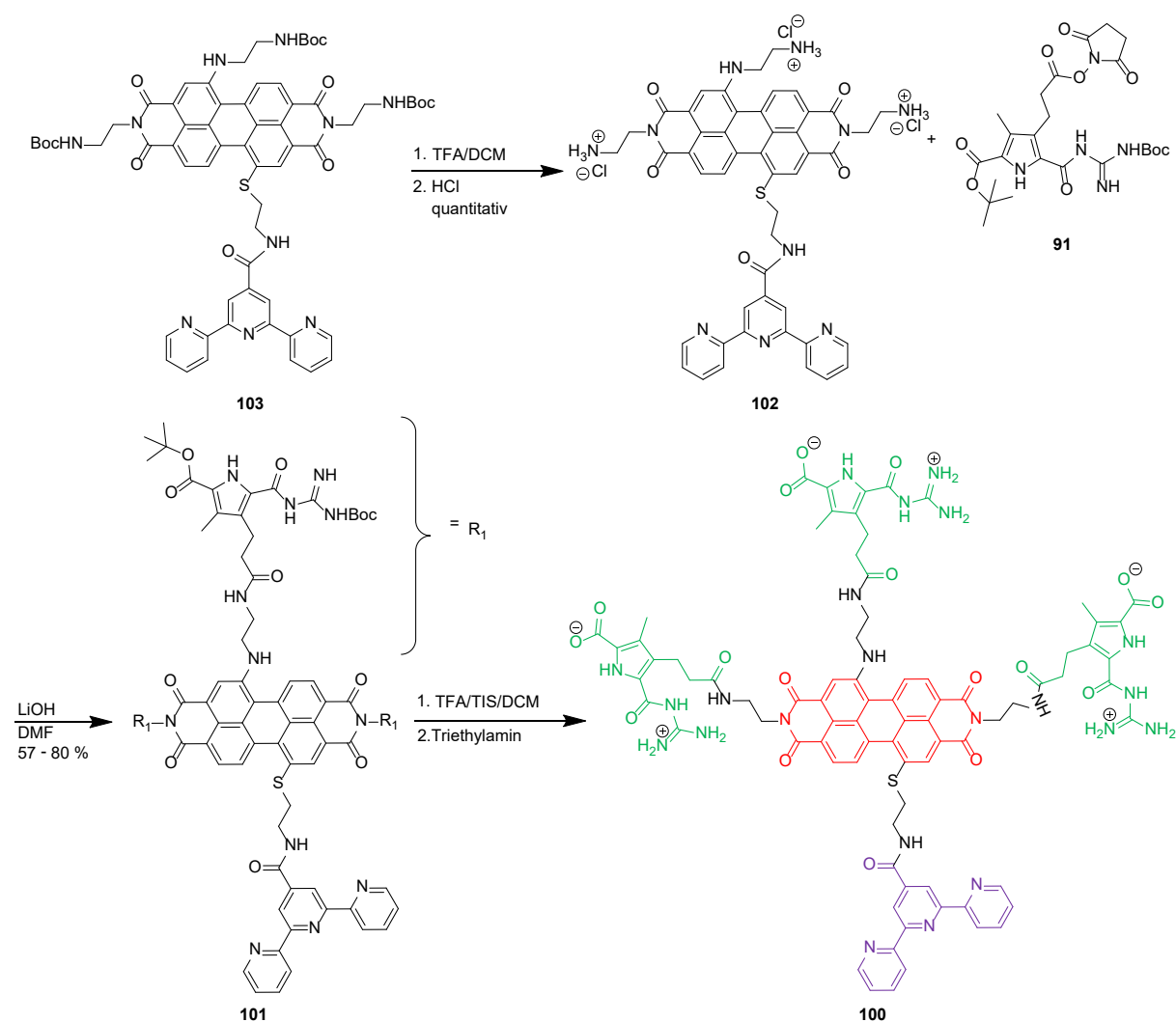


Abbildung 3.42: Weiterreaktion zum Zielprodukt **100**.

Dazu wurde **103** in Dichlormethan gelöst, mit Trifluoressigsäure versetzt und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt, das Rohprodukt gefriergetrocknet und daraufhin ohne weitere Aufarbeitung direkt umgesetzt. **102** wurde zusammen mit Lithiumhydroxid in DMF suspendiert und einige Minuten gerührt. Danach erfolgte die Zugabe des Aktivesters **91**, gelöst in DMF. Die Reaktionslösung wurde weiter gerührt und noch einmal Lithiumhydroxid zugegeben. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO_2 ; Dichlormethan/Methanol 9.5:0.5) gereinigt. Das Produkt **101** wurde mit einer Ausbeute von 55 % erhalten. Da die Umsetzung an drei Positionen stattfinden sollte, können als Nebenprodukte auch einfach und zweifach umgesetztes Edukt auftreten. Im letzten Reaktionsschritt wurde **101** in Dichlormethan gelöst, mit Triisopropylsilan versetzt und im Eisbad gekühlt. Anschließend wurde das Gemisch mit Trifluoressigsäure versetzt und über Nacht gerührt. Da eine Reaktionskontrolle mittels DC noch keinen vollständigen Umsatz zeigte, wurde erneut Trifluoressigsäure hinzugegeben und über Nacht gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt **100** in DMSO angelöst und anschließend mit einem dreifachen Überschuss an Wasser versetzt. Durch Zugabe von verdünnter NaOH wurde der pH-Wert auf 5.8 eingestellt, da hier der zwitterionische Zustand des Moleküls vorliegen sollte. Allerdings fiel das Produkt schon vor Erreichen des gewünschten pH-Wertes aus.

Da eine vollständige Löslichkeit nur in DMSO gewährleistet war, in diesem Lösungsmittel aber der pH-Wert nicht bestimmt werden kann, wurde das Rohprodukt erneut mit Trifluoressigsäure versetzt, sodass wieder alle möglichen Stellen protoniert vorliegen. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Aufgrund der schlechten Löslichkeit und der Laufeigenschaften sowohl auf Normalphasen- als auch auf Umkehrphasen-Material konnte keine Reinheitskontrolle mittels HPLC durchgeführt werden. Allerdings können im nachfolgend gezeigtem ^1H -NMR-Spektrum keine größeren Verunreinigungen erkannt werden (Abbildung 3.43, Abbildung 3.44). Bei den nicht farblich markierten Signalen im Bereich von 7.2 – 9.0 ppm handelt es sich um N-H Signale.

Durchführung und Diskussion

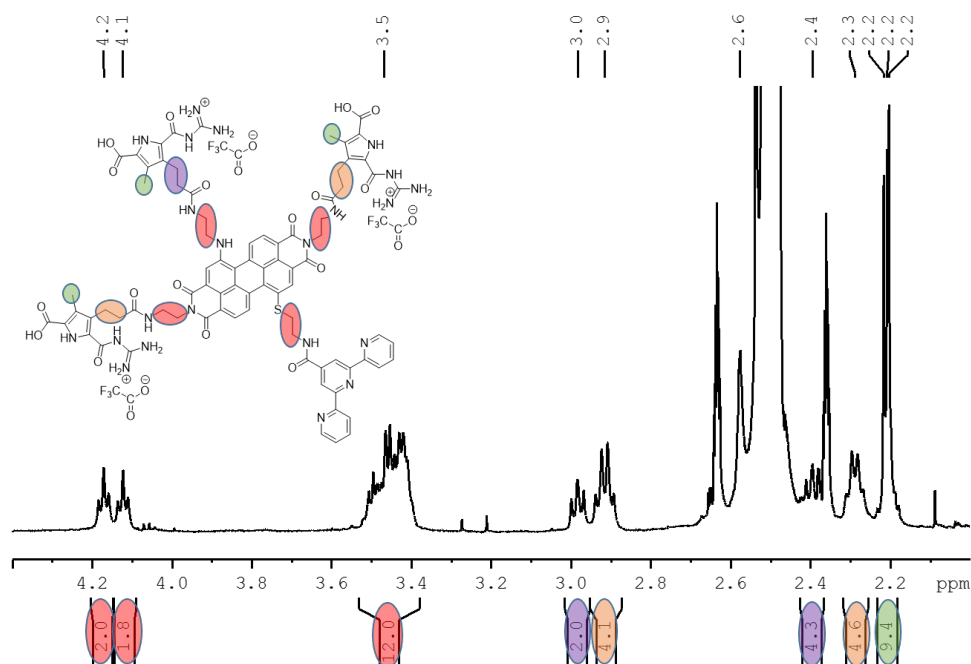


Abbildung 3.43: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von 2 – 4.4 ppm des TFA Salzes von **100** in DMSO bei 100 °C.

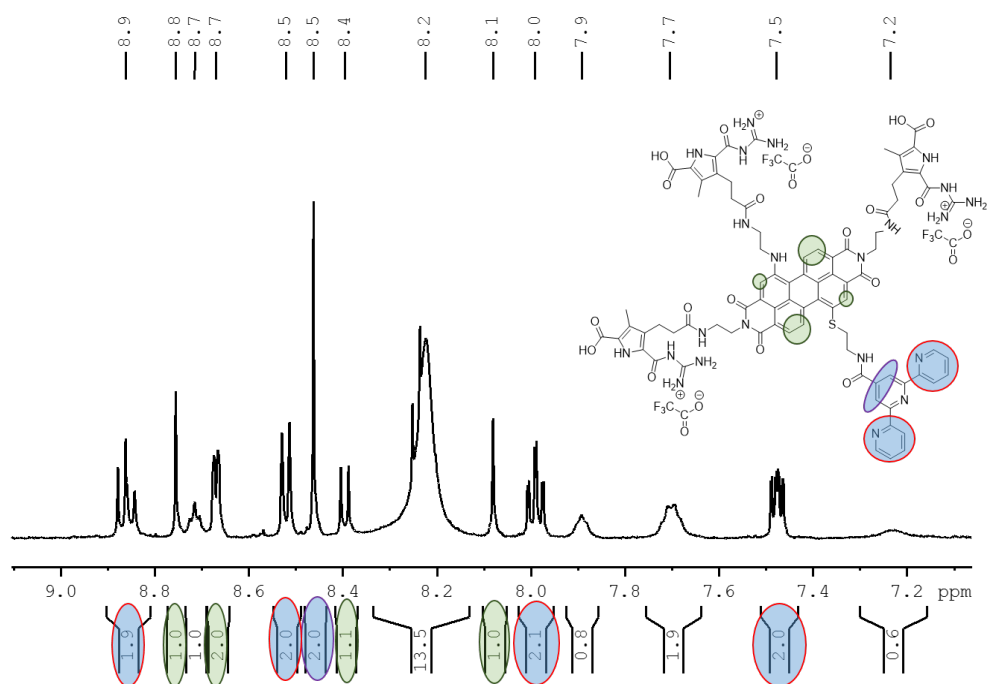


Abbildung 3.44: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums im Bereich von 7.1 – 9.1 ppm des TFA Salzes von **100** in $\text{DMSO}-d_6$ bei 100 °C.

In dem nachfolgend gezeigten MALDI-MS-Spektrum sind im Bereich von 500 – 2500 hauptsächlich zwei Signale mit hoher Intensität zu sehen. Das erste Signal bei 1661.57 entspricht dem $\text{M} + \text{H}^+$ -Signal und das zweite Signal bei 1683.55 dem $\text{M} + \text{Na}^+$ -Signal (Abbildung 3.45). Somit konnten auch mittels MALDI-MS keine Verunreinigungen detektiert, jedoch das Produkt eindeutig identifiziert werden.

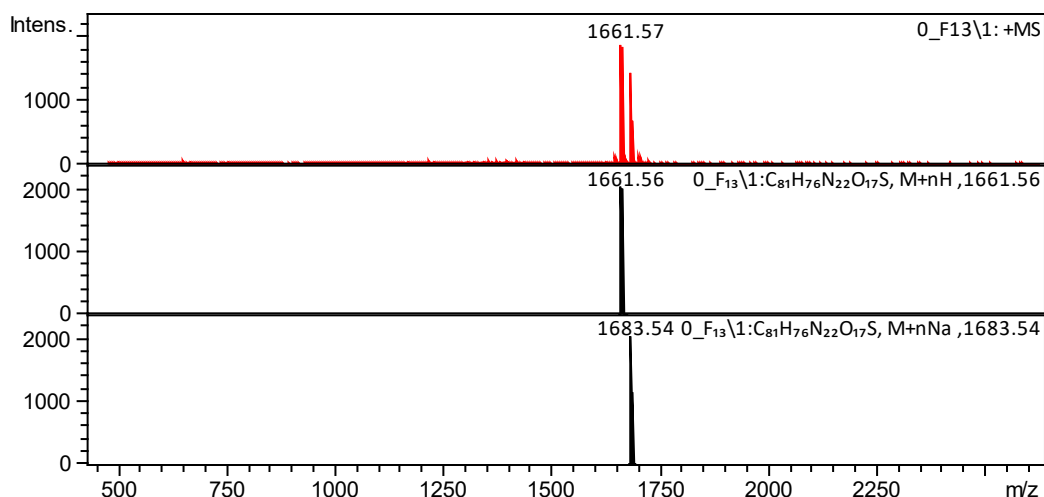


Abbildung 3.45: Übersicht eines MALDI-MS-Spektrums des Zielproduktes **100**. Das gemessene Spektrum ist in Rot dargestellt und darunter die berechneten Spektren $+H^+$ bzw. $+Na^+$ in Schwarz.

Um dennoch den zwitterionischen Zustand des Moleküls zu generieren, wurde eine ^{19}F -Titration durchgeführt. Hierbei wurde die protonierte Spezies vorgelegt und anschließend in 1-Äquivalentschritten, bezogen auf die molare Masse einer dreifach protonierten Spezies **100**, Triethylamin zugegeben. Dabei sollte eine Verschiebung des Fluor-Signals solange zu beobachten sein, bis alle Trifluoracetationen mit dem zugegebenen Triethylamin reagiert haben. An diesem Punkt sollte der zwitterionische Zustand vorliegen (siehe Abbildung 3.46).

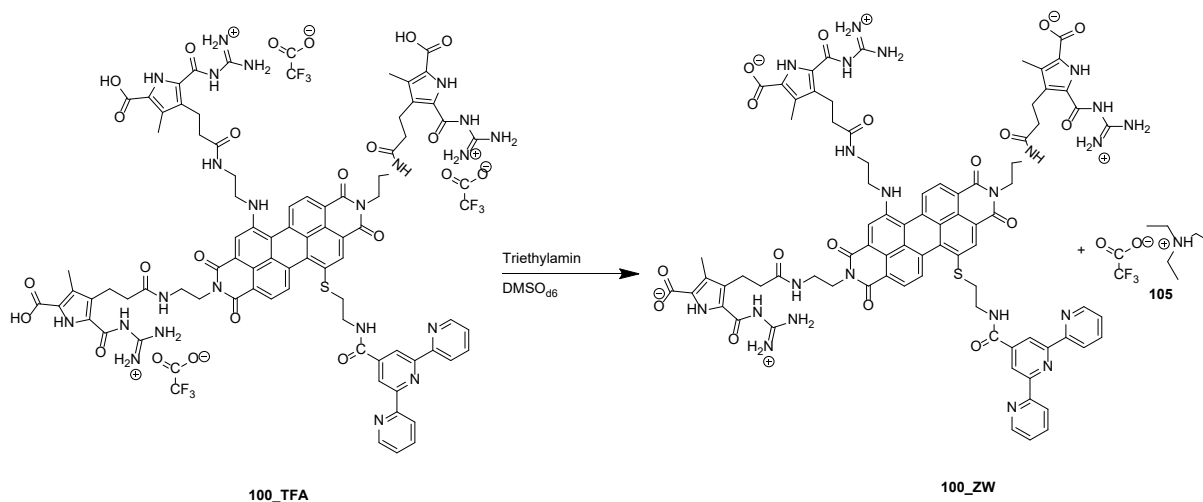


Abbildung 3.46: Reaktion des TFA-Salzes von Molekül **100** mit Triethylamin.

Abbildung 3.47 zeigt die gemessenen Spektren der ^{19}F -Titration. Bis zu einer Zugabe von sechs Äquivalenten Triethylamin ist eine Gesamtverschiebung des ^{19}F -Signals von ca. 1.2 ppm ins Hochfeld zu beobachten, die darauf hindeutet, dass die entsprechende Reaktion abläuft. Bei sieben oder mehr Äquivalenten findet keine weitere Verschiebung mehr statt.

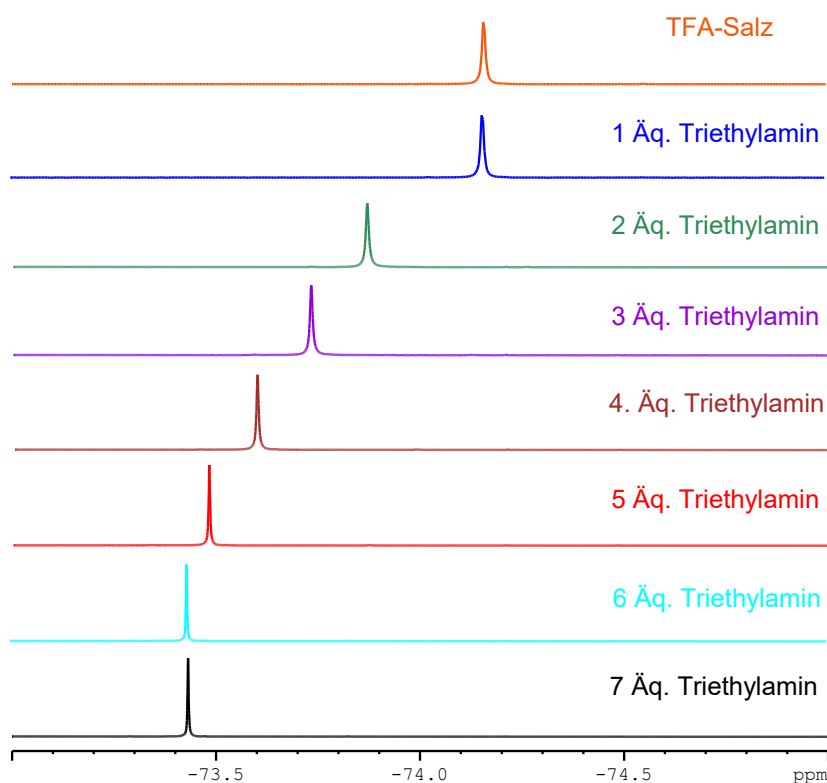


Abbildung 3.47: ^{19}F -Titration zur Bestimmung des zwitterionischen Zustandes von Molekül **100**.

Daher wurde im Folgenden eine größere Menge des TFA-Salzes in DMSO gelöst und direkt sechs Äquivalente Triethylamin hinzugegeben. Diese Mischung wurde für 24 Stunden stehen gelassen und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Alternativ dazu wurde in einem anderen Ansatz das Produkt durch Zugabe von Wasser gefällt und daraufhin abzentrifugiert. Um die entstandenen Salze und andere mögliche Verunreinigungen zu entfernen, wurde der erhaltene Feststoff in ein Zentrifugenröhrchen überführt und anschließend mehrmals mit Wasser, Methanol, Essigsäureethylester und Hexan gewaschen, da er in diesen Lösungsmitteln unlöslich war. Zum Abschluss wurde das Produkt gefriergetrocknet. Aufgrund der schlechten Löslichkeit beschränkten sich die Messungen, die mit diesem Molekül durchgeführt wurden, auf das Lösungsmittel DMSO. Selbst in diesem lassen sich nur durch Erhitzen und Ultraschallbad Konzentrationen bis ca. 1 mM erhalten, was schon als erster Hinweis auf die sehr starke Aggregation gewertet werden kann. In Abbildung 3.48 wird ein ^1H -NMR-Spektrum der zwitterionischen Stufe bei Raumtemperatur gezeigt.

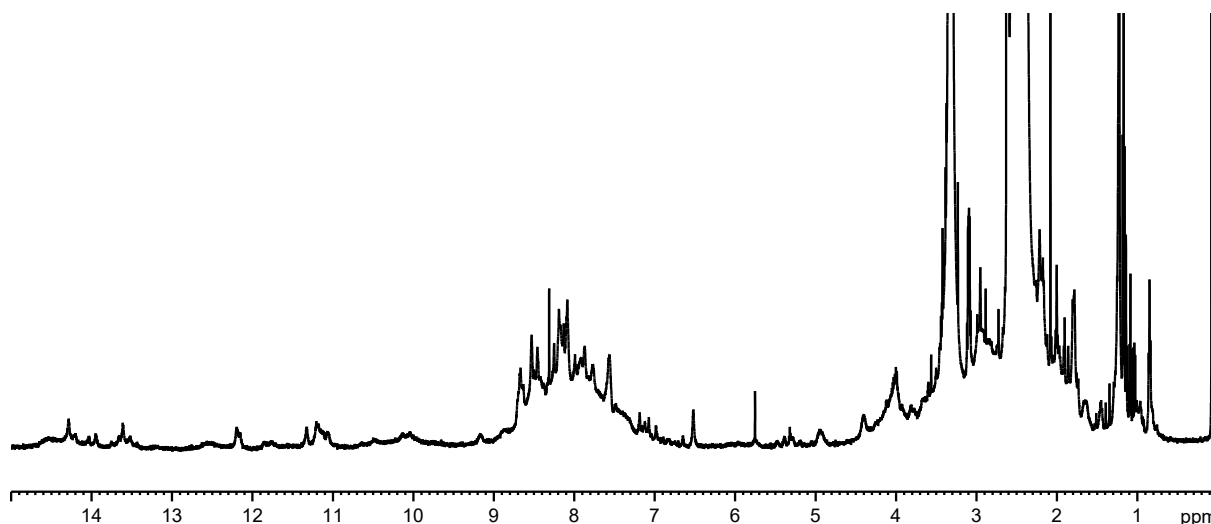


Abbildung 3.48: ^1H -NMR-Spektrum des Zwitterions **100** bei 298 K in $\text{DMSO-}d_6$.

Es ist nicht nur ein einfacher Signalsatz zu sehen, sondern eine Vielzahl von „Extrasignalen“. Dies gilt auch für die für das Zwitterion besonders signifikanten Signale im Tieffeld bei 13 – 15 ppm. Aufgrund dieser Vielzahl an Signalen wurde in der Abbildung auf eine Integration verzichtet. Eine einfache Erklärung ist, dass sich anscheinend aufgrund der drei im Molekül vorhandenen zwitterionischen Bindungsstellen keine regelmäßig aufgebauten polymeren Strukturen mehr ausbilden, was nur eine Verbreiterung der Signale verursachen würde, sondern Aggregate, in denen die Moleküle auf unterschiedlichste Weise ausgerichtet sind. In Abbildung 3.50 sind mögliche zweidimensionale Aggregate gezeigt. Die am einfachsten vorstellbare Ausrichtung, lineare Aggregate, ist in a) gezeigt. Für dieses Beispiel wäre ein einfacher Signalsatz zu erwarten. Die nächst mögliche Anordnung b) zeigt die Anlagerung zweier solcher Stränge. Schon durch die Rotation einer Bindung wird c) erhalten. Hier würde das ^1H -NMR-Spektrum schon deutlich komplexer sein.

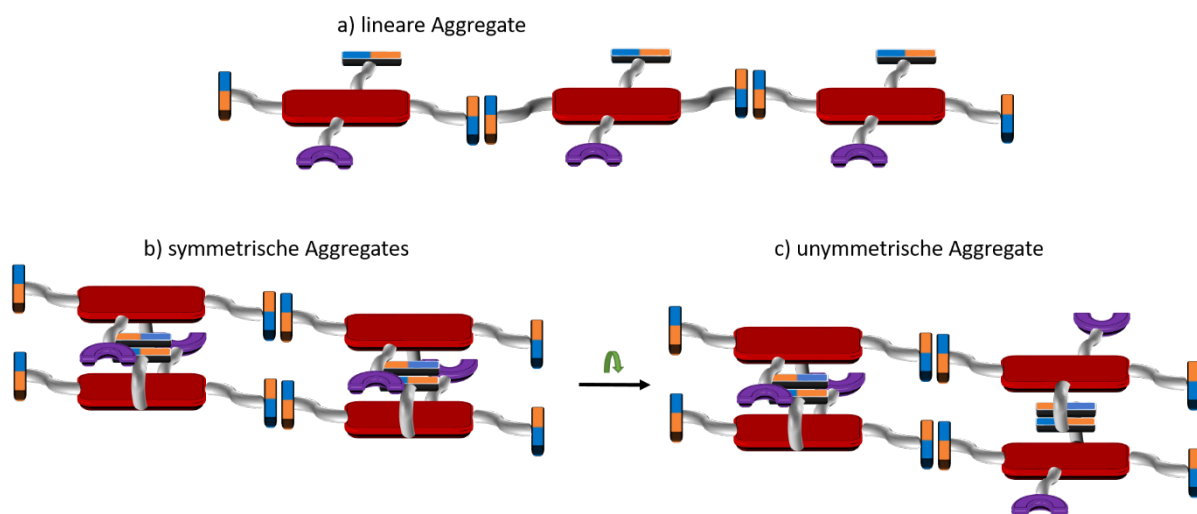


Abbildung 3.49: Denkbare Aggregate für ein Molekül mit drei zwitterionischen Bindungsstellen. a) lineare Aggregate, b) symmetrische Aggregate und c) unymmetrische Aggregate.

Bei längeren Ketten sind noch deutlich mehr Ausrichtungen möglich. Nimmt man nun noch die 3. Dimension hinzu, die sowohl durch zwitterionische als auch π - π -Stapelwechselwirkungen erreicht werden kann, sind unzählige weitere Anordnungen denkbar. So ist es nicht verwunderlich, dass im ^1H -NMR-Spektrum nicht nur ein Signalsatz erkennbar ist, sondern mehrere. Eine Diskussion über weitere Anordnungen und wie begünstigt diese sind, erfolgt im späteren Verlauf der Arbeit. Im nächsten Schritt wurde überprüft, ob sich eine Vorzugsaggregation bei einer bestimmten Konzentration oder Temperatur erreichen lässt. In Abbildung 3.50 sind drei Messungen bei unterschiedlichen Konzentrationen gezeigt (0.05 mM, 0.1 mM und 0.5 mM).

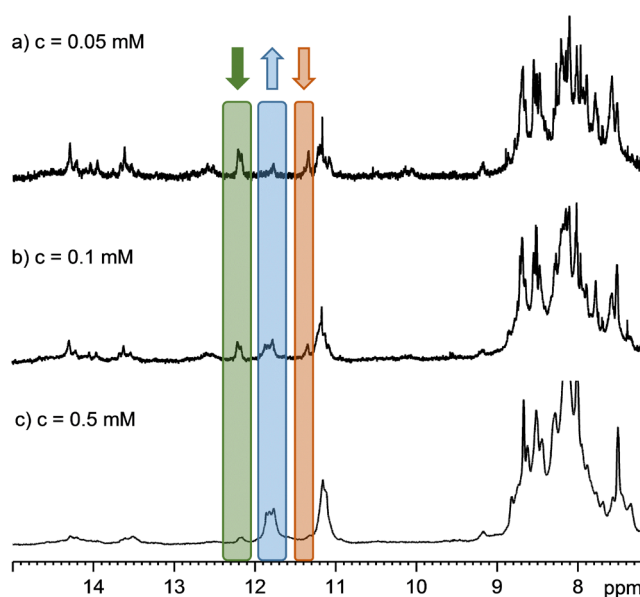


Abbildung 3.50: Konzentrationsabhängige Messung von **100_ZW** in DMSO-d_6 bei den folgenden Konzentrationen: a) $c = 0.05 \text{ mM}$, b) $c = 0.1 \text{ mM}$ c) $c = 0.5 \text{ mM}$.

Zur besseren Übersicht wird nur der Bereich von ca. 7 bis 15 ppm gezeigt. Bei höherer Konzentration kommt es zu einer Verbreiterung der Signale, die vor allem im Bereich von 13 - 14 ppm gut zu erkennen ist. Dies bedeutet, dass bei höheren Konzentrationen der Aggregationsgrad größer ist, woraus letzten Endes die Unlöslichkeit der Substanz bei Konzentrationen um 1 mM und höher resultiert. Gleichzeitig kommt es zur Verschiebung einiger Signale. So sinkt die Intensität der grün und orange markierten Signale und die des Blauen erhöht sich. Bei a) sind noch sehr viele weitere kleinere Signale in dem gezeigten Bereich zu sehen, was bedeuten kann, dass sich viele unterschiedliche Aggregate bilden. Diese Thesen decken sich mit im späteren Verlauf gezeigten konzentrationsabhängigen AFM-Messungen.

In Abbildung 3.51 ist eine temperaturabhängige ^1H -NMR-Messung in DMSO-d_6 gezeigt.

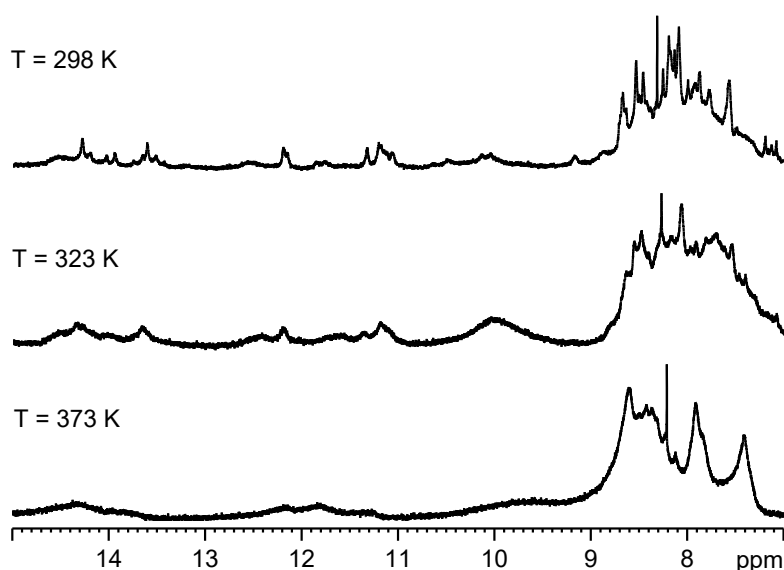


Abbildung 3.51: Temperaturabhängige Messung von **100_ZW** in DMSO-d_6 im Temperaturbereich von 298 – 373 K.

Die Messung liefert keine weiteren Einblicke in Bezug auf die Bildung von Vorzugsaggregaten. Es kommt lediglich mit steigender Temperatur zu einer starken Signalverbreiterung. Zu diesem Phänomen kann es durch schnellere Austauschprozesse bei den Aggregaten bei höheren Temperaturen kommen. Eine weiterführende Diskussion der gebildeten Aggregate erfolgt an späterer Stelle.

3.4.4 Resümee der 3. Route

Als kurze Zusammenfassung lässt sich festhalten, dass erfolgreich ein Molekül synthetisiert wurde, welches alle gewünschten Bindungsmotive vereint. Allerdings war durch die Verwendung von drei zwitterionischen und einer metallkoordinierenden Einheit keine Position mehr frei, um für eine löslichkeitsfördernde Gruppe zur Verfügung zu stehen, wie ursprünglich geplant, sodass lediglich die durch die Linker eingebrachte Flexibilität eine gewisse Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln begünstigen konnte. Um das eigentliche Ziel, die Löslichkeit in polaren Medien, am besten in Wasser, zu erreichen, wurde daher noch ein weiteres System aufgebaut.

3.5 Ansatz 4

3.5.1 Einleitung

Um die Löslichkeit, vor allem der zwitterionischen Stufe zu verbessern, werden im nächsten Ansatz freie Carbonsäuregruppen ins Zielmolekül eingebaut. Im zwitterionischen pH-Bereich sollten diese dann deprotoniert vorliegen und durch ihre dann vorhandene negative Ladung die Löslichkeit in Wasser drastisch erhöhen. So konnte z. B. *Shahar* et al. durch das Anbringen zweier

2-Mercaptopropionsäurereste an ein substituiertes PBI dieses unter basischen Bedingungen in Wasser lösen.^[44]

3.5.2 Retrosynthese Ansatz 4

In Abbildung 3.52 ist die Retrosynthese zu des 4. Ansatzes gezeigt.

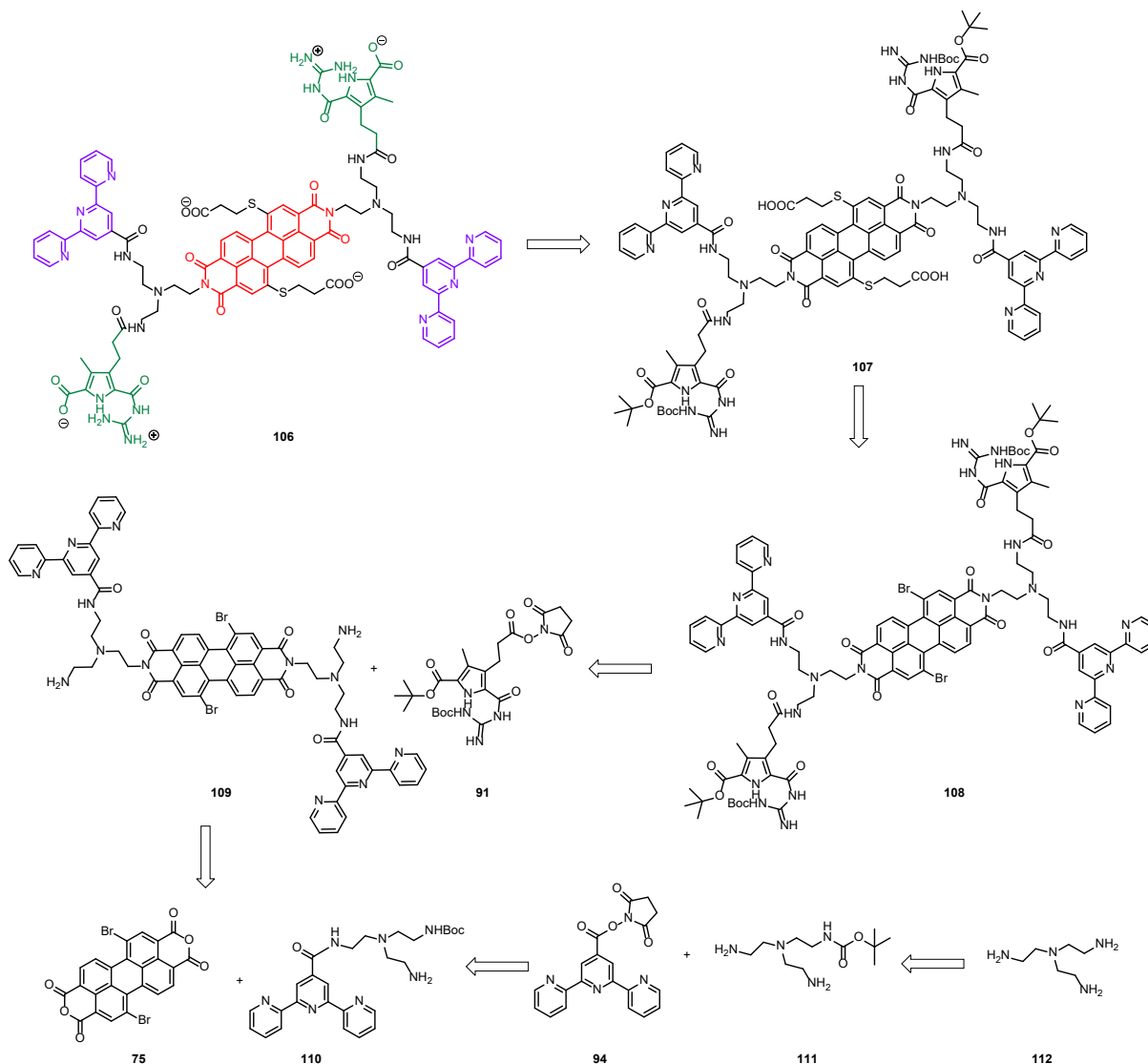


Abbildung 3.52: Schematische Darstellung der Retrosynthese zu Zielmolekül **106**.

In dieser Syntheseroute werden sowohl die beiden zwitterionischen- als auch die beiden metallkoordinierenden Einheiten über die Imid-Position ins Molekül eingebracht, was dem Konzept 2 entspricht. Dafür wird ein verzweigender Linker benötigt, der es ermöglicht, in beiden Imid-Positionen je zwei der gewünschten Einheiten anbringen zu können. In diesem Fall wird ein symmetrischer Ansatz gewählt, um die Syntheseroute möglichst einfach zu gestalten. In den beiden Bay-Positionen sollen dann, wie in der Literatur beschrieben, die beiden Säurefunktionalitäten eingebracht werden.^[44]

3.5.3 Durchgeführte Synthesen

Der für die folgende Syntheseroute benötigte Tpy-Aktivester wurde wie in der folgenden Abbildung gezeigt hergestellt.

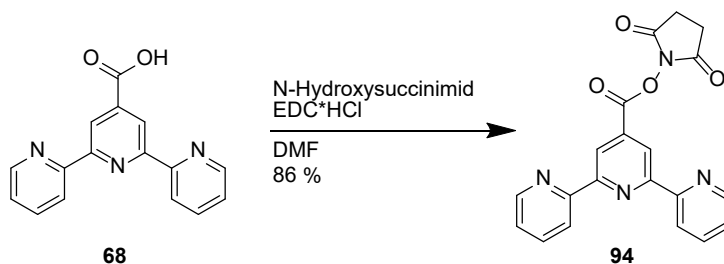


Abbildung 3.53: Synthese des Terpyridinaktivesters **94**.

68 und N-Hydroxysuccinimid wurden in DMF vorgelegt und mittels Eis-Salz-Bad gekühlt. Danach wurde EDC·HCl zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wurde Wasser zu dem Reaktionsgemisch gegeben und dieses mit Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung, Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und Produkt **94** mit einer Ausbeute von 86 % isoliert.

Im nächsten Schritt wurde gemäß Literatur das Mono-N-Boc-TREN **111** hergestellt.^[80]

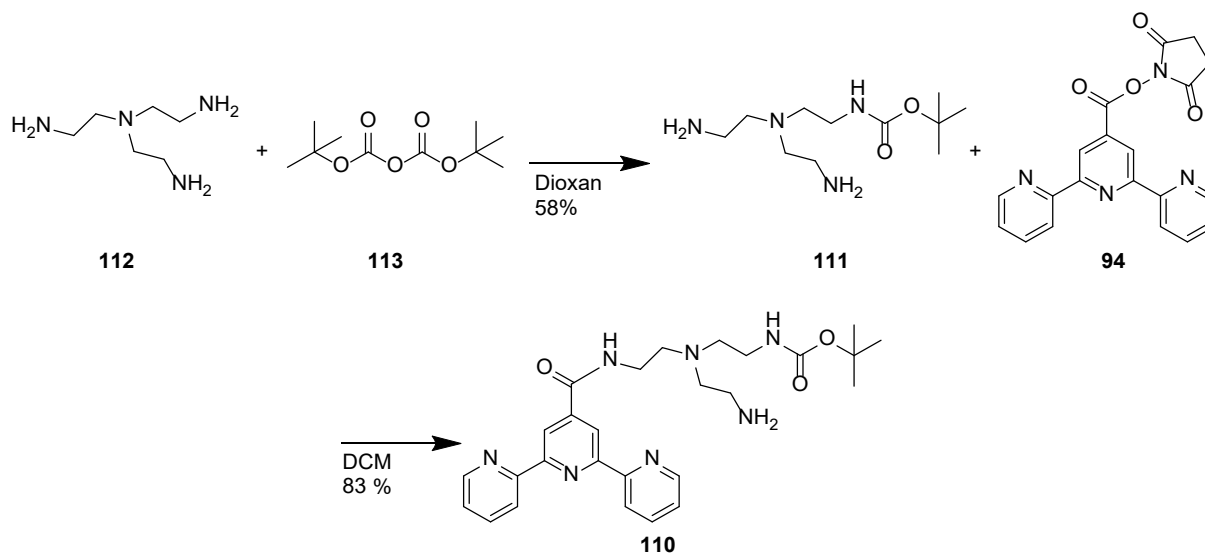


Abbildung 3.54: Synthese des Linkers für die Imid-Position.

Dazu wurde Tris-(2-aminoethyl)-amin **112** in Dioxan gelöst. Hierzu wurde unter Eisbadkühlung und Argon eine Lösung aus Boc₂O **113** in Dioxan zugetropft. Nach dem Rühren bei Raumtemperatur über Nacht wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan und Wasser gelöst und die Phasen getrennt. Anschließend wurde die wässrige Phase noch fünfmal mit Dichlormethan extrahiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt

säulenchromatographisch (SiO_2 ; Dichlormethan/Methanol/ NH_3 3.33:1.66:0.33) gereinigt. Das Reinprodukt **111** konnte so mit einer Ausbeute von 58 % isoliert werden. In der Literatur wurde eine Ausbeute von 92 % erzielt, allerdings wurde dort keine Chromatographie zur Reinigung durchgeführt. Im nächsten Schritt wurde **111** in Dichlormethan gelöst, die Lösung mit einem Eisbad abgekühlt und tropfenweise mit einem Unterschuss an Terpyridin-Aktivester **94** versetzt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt und das Lösungsmittel im Anschluss am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels zweifacher Säulenchromatographie (SiO_2 ; Dichlormethan/Methanol/ NH_3 5:0.5:0.5 und 5:0.3:0.2) gereinigt und **110** mit einer Ausbeute von 83 % - bezogen auf den eingesetzten Aktivester - isoliert. Das so hergestellte modifizierte TREN wurde wieder in Anlehnung an die Literatur ohne Säurekatalyse mit dibromierten Perylenbisanhydrid **75** umgesetzt, um die Boc-Gruppen zu erhalten.^[78] Es wurde das Perylenbisanhydrid und der Linker in einer Mischung aus DMA und Dioxan suspendiert und unter Argon für 4.5 h bei 120 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht abgekühlt und das Rohprodukt anschließend durch Zugabe von Wasser ausgefällt. Dieses wurde mittels zweimaliger Säulenchromatographie (SiO_2 ; Dichlormethan/Methanol/ NH_3 5:0.2:1 und 5:0.15:1) gereinigt. Dadurch konnte das Produkt **114** mit einer Ausbeute von 30 % isoliert werden. Die Ausbeute ist vergleichsweise gering ausgefallen. Das liegt daran, dass es aufgrund der nicht vorhandenen Säurekatalyse vermehrt zu Angriffen des Amins auf die Bay-Positionen kommt.

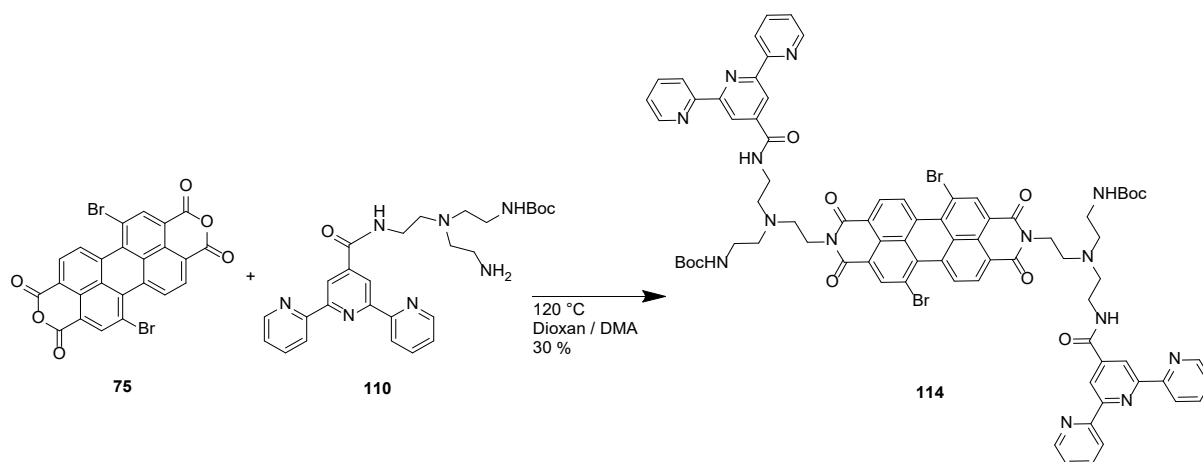


Abbildung 3.55: Imidisierungsreaktion von **75** und **110** zu **114**.

Dadurch entstehen geringe Mengen an dreifach und vierfach substituierten Produkt. Da dann nicht mehr genügend Amin für Reaktionen in der Imid-Position vorhanden ist, kommt es auch an dieser Position nur zu einer unvollständigen Umsetzung. Im nächsten Schritt wurde die Boc-Schutzgruppe entfernt. Dazu wurde **114** in DCM gelöst, TIS hinzugegeben und mittels Eisbad gekühlt. Anschließend erfolgte die Zugabe von Trifluoressigsäure. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Zur Aufarbeitung wurde das Rohprodukt in Wasser gelöst, mit einigen Millilitern 1 M NaOH versetzt und anschließend

mit Dichlormethan extrahiert. Dadurch lag die Aminfunktion als R-NH₂ vor, wodurch die Reaktivität für den nächsten Schritt erhöht wurde. Um eine Reaktion mit sich selbst möglichst zu verhindern, wurde das Lösungsmittel nicht entfernt, sondern nur mit Natriumsulfat getrocknet und dann direkt weiter umgesetzt.

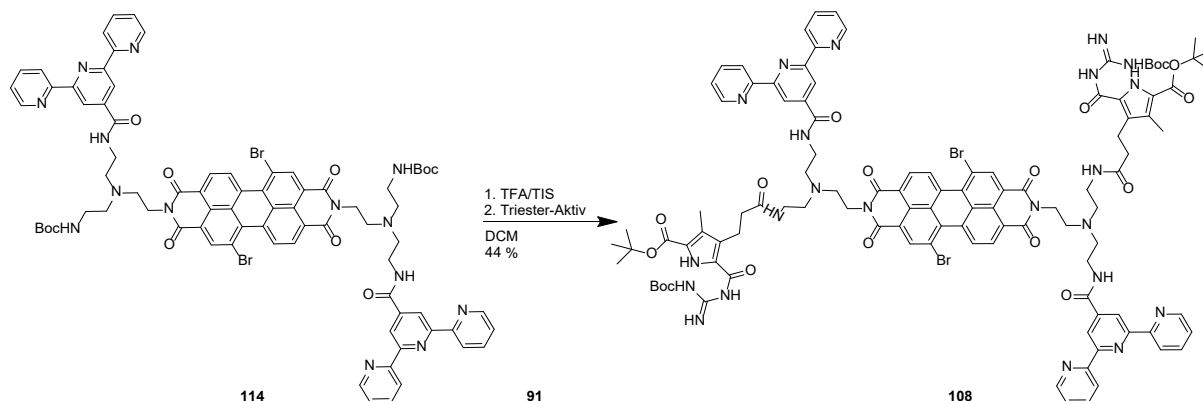


Abbildung 3.56: Entschützung und Amidbildung zu Molekül **108**.

Zu der getrockneten Lösung wurde dann **91** hinzugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt mittels dreifacher Säulenchromatographie (SiO₂; Dichlormethan/Methanol/NH₃ 5:0.1:0.1 (zweimal) und Dichlormethan/Hexan/Methanol/NH₃ 4.5:0.5:0.2:0.1) gereinigt. Das Produkt **108** konnte so mit einer Ausbeute von 44 % isoliert werden. Im nächsten Schritt sollte dann die 2-Mercaptopropionsäure in die beiden Bay-Positionen eingeführt werden. Dazu wurde nach einer vergleichbaren Literaturvorschrift vorgegangen.^[44]

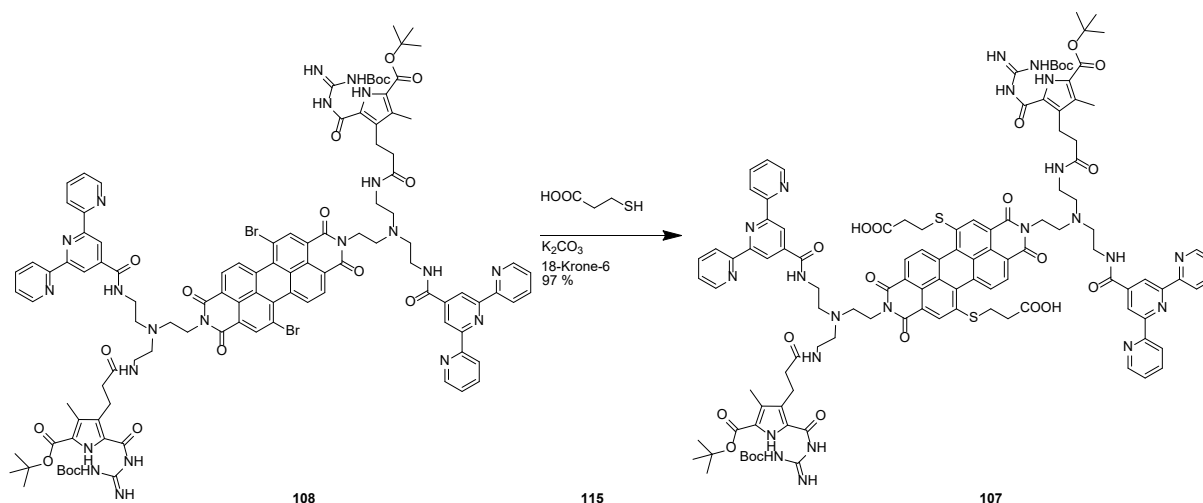


Abbildung 3.57: Einführen der löslichkeitsfördernden Gruppen in den beiden Bay-Positionen des Moleküls **108**.

Es wurden Kaliumcarbonat, 18-Krone-6 und 2-Mercaptopropionsäure in getrocknetem THF suspendiert. Nach zwei Minuten wurde dann **108** hinzugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion ließ sich mit dem Auge verfolgen, da ein Farbumschlag von Rot nach Violett stattfand. Die

Reaktionslösung wurde mit 1 M KCl-Lösung und weiterem THF versetzt, geschüttelt und die Phasen daraufhin getrennt. Die organische Phase wurde noch einmal mit 1 M KCl-Lösung gewaschen und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde in Dichlormethan gelöst und dann mit 0.1 M NaOH-Lösung versetzt. Durch die Deprotonierung der Säurefunktion wurde in diesem Fall aber keine Löslichkeit in Wasser erreicht. Allerdings war das Produkt auch nicht mehr in Dichlormethan löslich, sodass es ausfiel. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Dadurch konnte das saubere Produkt **107** mit einer Ausbeute von 97 % isoliert werden. Da das Produkt schlecht löslich war, konnte keine Reinheitskontrolle mittels HPLC durchgeführt werden. Allerdings wird im späteren Verlauf das ^1H -NMR-Spektrum der zwitterionischen Stufe gezeigt, welches kaum Verunreinigungen aufweist.

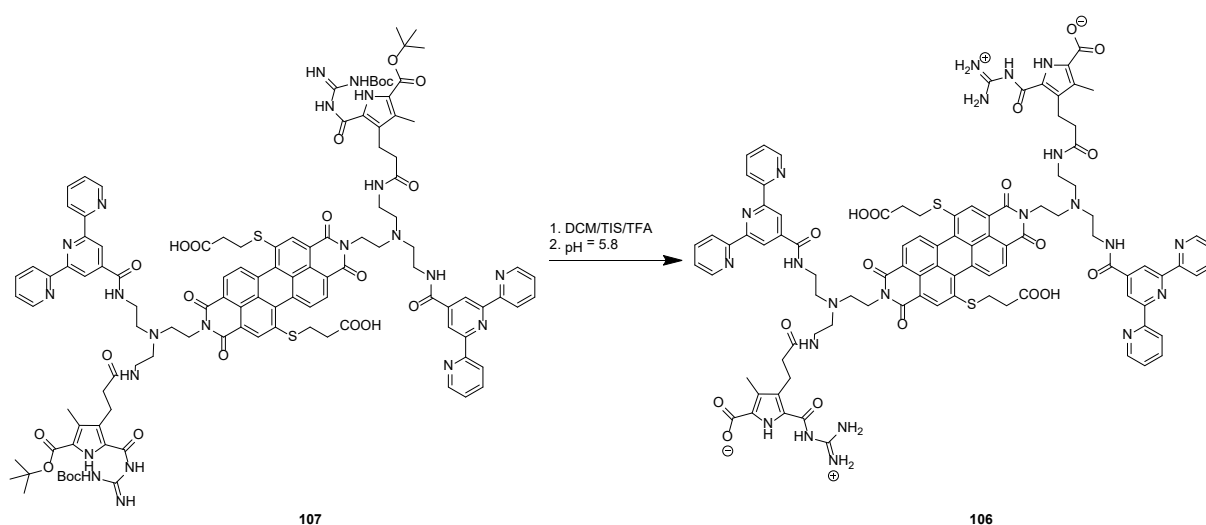


Abbildung 3.58: Entschützen des Moleküls **107** und Einstellen des pH-Wertes auf 5.86.

Um die Schutzgruppen zu entfernen, wurde **107** in DCM und TIS suspendiert. Hierzu wurde TFA hinzugegeben, wodurch eine Lösung entstand. Diese wurde für 23 h bei Raumtemperatur gerührt und die flüchtigen Bestandteile anschließend im Vakuum entfernt. Zur Reaktionskontrolle wurde ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Da in diesem noch Reste der Schutzgruppen zu erkennen waren, wurde das Rohprodukt unter denselben Bedingungen noch einmal umgesetzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt in der ein DMSO-Wasser-Mischung (2:20) gelöst und der pH-Wert mittels verdünnter NaOH auf 5.86 eingestellt. Hierbei fiel ein Feststoff aus, der abzentrifugiert und mehrmals mit Wasser gewaschen wurde. Das Produkt **106** wurde gefriergetrocknet und so mit einer Ausbeute von 78 % erhalten. Da aufgrund der Löslichkeit die Reinheit nicht mittels HPLC bestimmt werden konnte, wird in der folgenden Abbildung ein ^1H -NMR-Spektrum des isolierten Produktes gezeigt. Oben abgebildet ist das Übersichtsspektrum. Der Fokus soll aber hier auf der Betrachtung des Bereiches von 7.3 bis 14.5 ppm liegen. So ist hier z. B. zu sehen, dass das Verhältnis der aromatischen C-H-Signale des PBIs gut zu denen der beiden Terpyridineinheiten

passt. Die Intensität der Tpy- und PBI-Signale passt nicht ganz genau, da noch NH-Signale unter diesen liegen. Ein weiteres signifikantes Signal ist bei 14.3 ppm zu sehen. Dieses kann dem rot-blau-markierten N-H-Signal zugeordnet werden und ist ein Beweis dafür, dass die zwitterionische Spezies auch wirklich vorliegt.

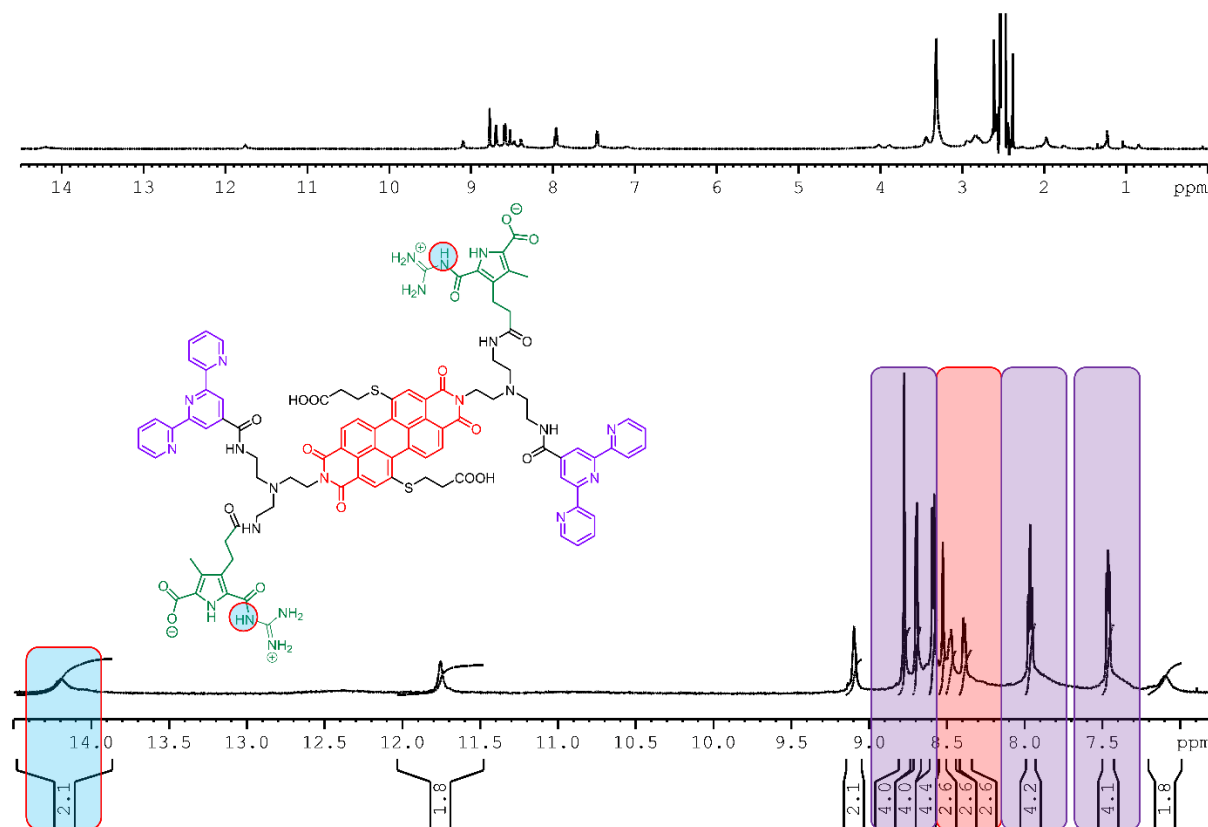


Abbildung 3.59: ^1H -NMR-Spektren des Zwitterions **106** in $\text{DMSO}-d_6$. Oben: Übersicht von 0 -14.5 ppm; Unten: vergrößerter Bereich von 7.3 -14.5 ppm.

Das in der nachfolgenden Abbildung gezeigte MALDI-MS-Spektrum ist ein weiterer Nachweis, dass Produkt **106** vorliegt. (Abbildung 3.60).

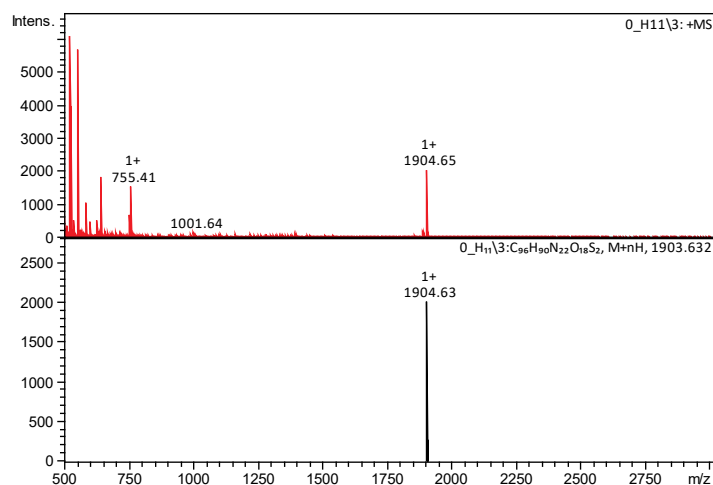


Abbildung 3.60: MALDI-MS-Übersichtsspektrum des protonierten Zielmoleküls **106**.

So kann das Produktsignal bei 1904.65 eindeutig identifiziert werden. Im Bereich < 1000 sind noch einige Matrix-Signale zu sehen.

3.5.4 Resümee der 4. Route

Bemerkenswert im Vergleich zum vorher hergestellten Zwitterion ist eine deutlich bessere Löslichkeit in DMSO. In Wasser ist das Molekül **106** nicht löslich, aber in Mischungen aus Wasser und DMSO scheinen stabile Aggregate gebildet zu werden. Dazu folgt später mehr. Bei Betrachtung des ¹H-NMR-Spektrums von **106_ZW** fällt direkt auf, dass nur die erwartete Anzahl an Signalen vorhanden ist und diese deutlich schärfer sind als bei **100_ZW**. Das lässt auf eine deutlich geordnetere Aggregation schließen. Hierzu folgt auch später mehr.

3.6 Kurze Zusammenfassung der Syntheserouten

Nachdem die ersten beiden vorgestellten Syntheserouten aufgrund von nicht trennbaren isomeren Gemischen oder der Instabilität von Verknüpfungsstellen beziehungsweise zu hoher Stabilität der Schutzgruppen abgebrochen wurden, ist es in den letzten beiden Routen gelungen, je ein Molekül herzustellen, das alle gewünschten Bindungsmotive in einem Molekül vereint. Die Einführung der freien Säure- Funktionalitäten im letzten Ansatz hat die Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln noch einmal deutlich erhöht. Eine Einbringung von noch mehr freien Säure-Funktionen in den Bay-Positionen über verzweigende Linker könnte eventuell sogar eine Löslichkeit in Wasser ermöglichen. Da sich auch die letzte Route vom Syntheseaufwand her am einfachsten gestaltete, ist diese die vielversprechendste Route als Ausgangspunkt für mögliche weitere Synthesen.

3.7 Aggregationsverhalten der beiden finalen Zielmoleküle

Im Folgenden werde ich auf die durchgeführten Messungen eingehen, die dazu dienen, Einblicke in das Aggregationsverhalten der hergestellten Moleküle zu erlangen. Dies wird - sofern möglich und sinnvoll - vergleichend geschehen.

Da das erste Zielmolekül **100** nur in DMSO löslich war, wird im 1. Abschnitt auf die Aggregation in DMSO eingegangen. Diese werden mit den Messergebnissen des Zielmoleküls **106** in DMSO verglichen, sofern diese vorhanden sind. Aufgrund der besseren Löslichkeit des Zielmoleküls **106**, wurden zusätzlich Experimente in einer 9:1 Wasser-DMSO-Mischung durchgeführt. Diese werden in einem separaten Abschnitt diskutiert.

3.7.1 Aggregationsverhalten des Zielmoleküls 100

3.7.1.1 Aggregationsverhalten des Zwitterions 100 in DMSO

Im folgenden Abschnitt geht es um die Untersuchung der durch die zwitterionischen Spezies gebildeten Aggregate. In Lösung wurden hierfür UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie-Messungen durchgeführt. Das getrocknete Substrat wurde mittels AFM- und TEM-Messungen untersucht. DLS-Messungen, die Aufschluss über die Größe der gebildeten Aggregate geben, konnten aufgrund der starken Eigenfärbung nicht durchgeführt werden.

Einschub UV-Vis-Spektroskopie

Mittels UV/Vis-Spektroskopie lässt sich das Aggregationsverhalten in den betrachteten Konzentrationsbereichen analysieren. Die Grundlage hierfür wird durch das Lambert-Beersche-Gesetz formuliert, das den Zusammenhang zwischen Extinktion (E_λ), Extinktionskoeffizient (ϵ_λ), Konzentration (c) und der Schichtdicke (d) wie folgt beschreibt:

$$E_\lambda = \epsilon_\lambda * c * d$$

Der Extinktionskoeffizient ist hierbei eine konstante Größe, solange die Aggregation sich nicht ändert. Daher wird zur Betrachtung der Aggregation häufig eine Verdünnungsreihe als Experiment durchgeführt und anschließend der Extinktionskoeffizient gegen die Wellenlänge oder Konzentration aufgetragen. Bei erstgenannter Auftragung besteht der Vorteil darin, dass die Konzentration herausgerechnet wird und so die möglichen Unterschiede in den betrachteten Spektren unabhängig von dieser sind. Bei der Auftragung des Extinktionskoeffizienten einer bestimmten Wellenlänge gegen die Konzentration lässt sich direkt ablesen, in welchem Konzentrationsbereich eine Änderung der Aggregation stattfindet. Findet keine Änderung in der Aggregation statt, sollte eine zur x-Achse parallele Gerade entstehen. In den Bereichen, in denen dies nicht der Fall ist, ändert sich die Aggregation. Des Weiteren kann, wie im Stand der Forschung bereits erwähnt, bei PBIs eine

hypsochrome- oder bathochrome-Verschiebung der Maxima Hinweise auf die Bildung von H- oder J-Aggregaten liefern.

Um einen Überblick über das Aggregationsverhalten in einem möglichst breiten Konzentrationsbereich zu erhalten, wurde daher zu Beginn eine Verdünnungsreihe mittels UV/Vis-Spektroskopie vermessen. Diese ist für den Konzentrationsbereich von 2.5 μM bis 1 mM in Abbildung 3.61 gezeigt. Dabei wurde der betrachtete Konzentrationsbereich durch die Löslichkeit von **100_ZW** und das Detektionslimit des UV/Vis-Spektrometers begrenzt. Die Konzentration von 1 mM wurde durch mehrstündiges Auflösen bei 60 °C im Ultraschallbad erreicht. Im linken Teil der Abbildung ist die Auftragung des Extinktionskoeffizienten gegen die Wellenlänge bei unterschiedlichen Konzentrationen gezeigt; der rechte Teil der Abbildung zeigt die Auftragung des Extinktionskoeffizienten bei 653 nm gegen die Konzentration. Diese Wellenlänge wurde gewählt, da bei ihr das Absorptionsmaximum des PBI-Chromophors liegt.

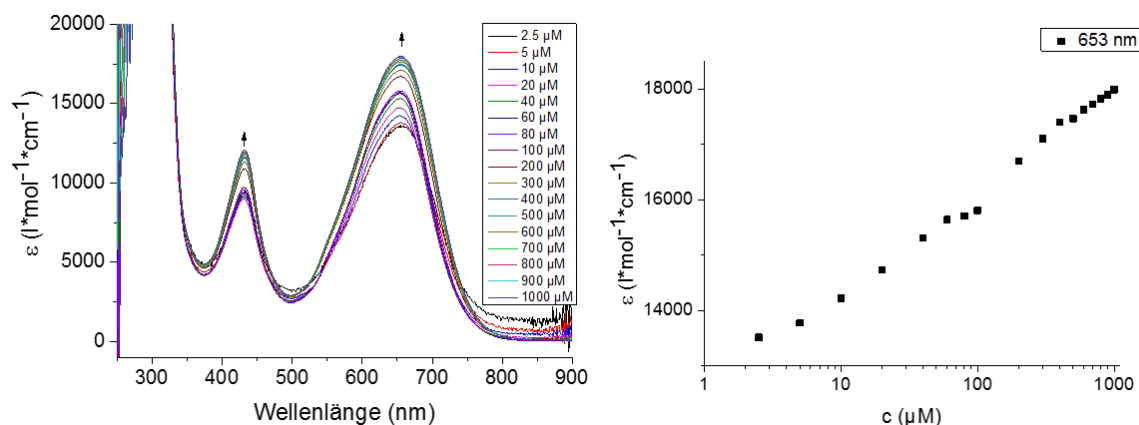


Abbildung 3.61: Verdünnungsreihe des Zwitterions **100** in DMSO. ϵ gegen die Wellenlänge (links) und ϵ gegen die Konzentration (rechts).

Es ist zu sehen, dass mit steigender Konzentration der Extinktionskoeffizient (ϵ) größer wird. Dies ist ein Hinweis dafür, dass sich auch an der Aggregation etwas ändert, da ϵ ansonsten konstant bleiben müsste. Da der Verlauf annähernd linear ist, kann davon ausgegangen werden, dass über den kompletten gemessenen Konzentrationsbereich eine Änderung der Aggregation vorliegt. Einzig der Bereich zwischen 70 und 200 μM weist einen kleinen Knick auf, auf den später noch eingegangen wird. Dass der Extinktionskoeffizient mit steigender Konzentration größer wird, ist für PBI-Systeme relativ ungewöhnlich, da es durch die Bildung von π - π -Stapeln für gewöhnlich zur Excitonen-Kupplung kommt, was in einem niedrigeren ϵ resultiert.^[38] Ebenfalls auffällig ist, dass in der Verdünnungsreihe kein isosbestischer Punkt vorliegt, also in dem gemessenen Konzentrationsbereich an keinem Punkt ein deutlich erkennbarer Übergang von Monomer zu Oligomer oder Polymer stattfindet. Des Weiteren ist in dem gezeigten UV/Vis-Spektrum keine Feinstruktur erkennbar. Um zu überprüfen, welcher

Molekülpart, welchen Einfluss auf das UV/Vis-Spektrum und somit auf das Aggregationsverhalten hat, wurden Verdünnungsreihen mit Vorstufen oder vergleichbaren Molekülen durchgeführt.

Als Vergleichssubstanzen wurde **96** gewählt, da hier das Grundgerüst noch nicht aminosubstituiert ist, ferner **99**, da hier das Grundgerüst aminosubstituiert ist und **103**, um den Einfluss des Terpyridinsubstituenten abzuschätzen. Diese sind in Abbildung 3.62 gezeigt.

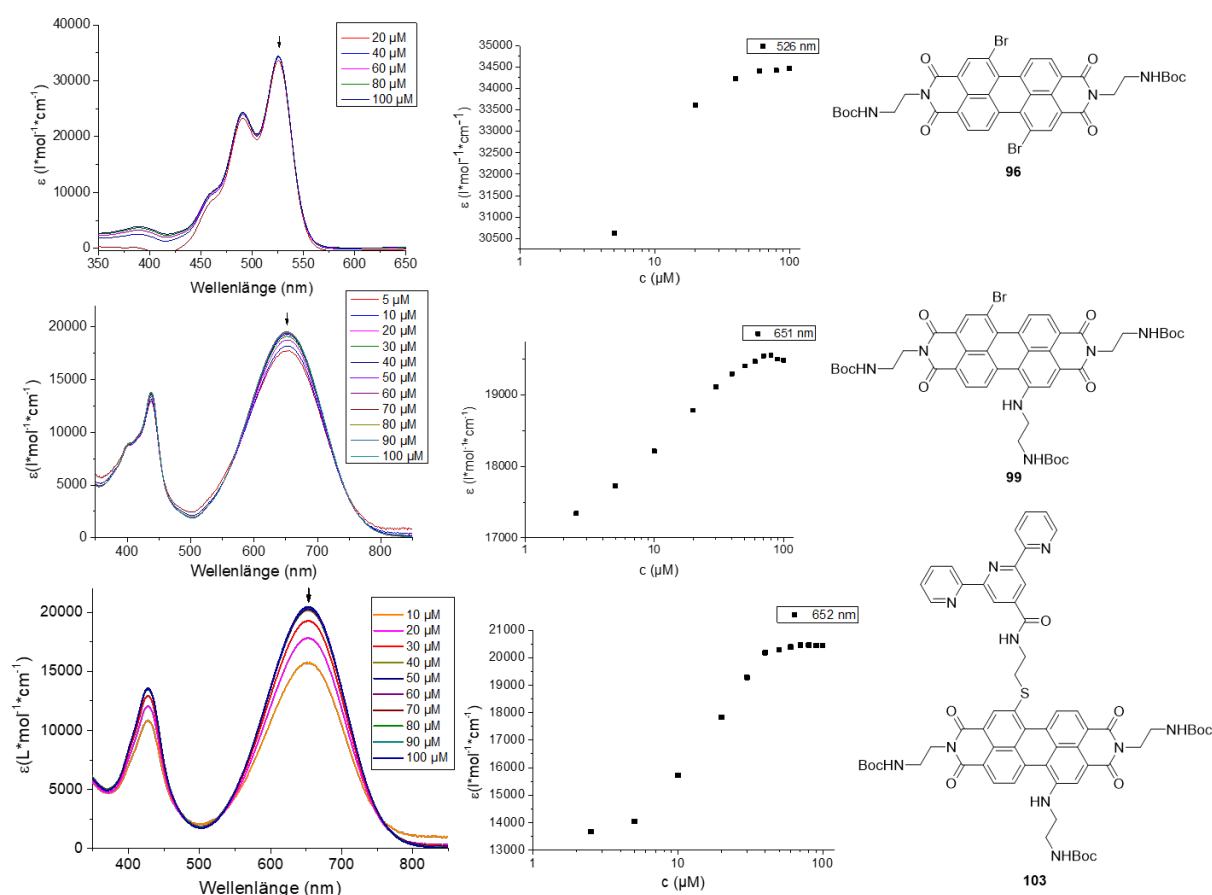


Abbildung 3.62: Vergleichsspektren der Moleküle **96**, **99** und **103** in DMSO. Auftragung ϵ gegen die Wellenlänge (links), ϵ gegen die Konzentration (Mitte), Molekülstruktur (rechts).

Der generelle Trend, dass ϵ mit steigender Konzentration größer wird, ist bei all diesen Spektren zu sehen. Also wird dieser Effekt nicht durch die angefügten Bindungsstellen verursacht. Einen Einfluss könnte hier die Verwendung von DMSO als Lösungsmittel haben, da ansonsten zur Untersuchung von Aggregaten, die auf π - π -Stapelwechselwirkungen beruhen, eher unpolare Lösungsmittel, wie Chloroform oder Methylcyclohexan etc., verwendet werden. Ein weiterer Trend, der bei allen Auftragsungen zu sehen ist, ist, dass bei höheren Konzentrationen ein konstantes ϵ erreicht wird, die Aggregation sich also nicht mehr ändert. Bei höheren Konzentrationen kann also von oligomeren oder polymeren Strukturen ausgegangen werden, die sich bei Verdünnung langsam auflösen. Der Bereich, in dem Monomere vorliegen, wurde im vermessenen Konzentrationsbereich allerdings nur bei **103** bei einer Konzentration $< 5 \mu\text{M}$ erreicht. Vor der Aminosubstitution in Bay-Position, wie bei **96** gezeigt, ist

noch eine vibronische Feinstruktur zu erkennen. Diese verschwindet nach der Substitution und wird vermutlich durch die Bande des entstehenden charge-transfer-Komplexes überlagert. Dieser entsteht dadurch, dass das Amin Elektronendichte in das System schiebt und gleichzeitig die Imidsauerstoffe Elektronendichte abziehen. Dieselbe Beobachtung machten *Ahrens* et al. bei einem mit einem *n*-Octylamin 1,7-disubstituierten PBI. Sie gingen davon aus, dass in dem untersuchten Bereich von 1 mM keine oder nur geringe Aggregation stattfindet.^[81] Aus diesen Vergleichsmessungen lässt sich festhalten, dass der zwitterionische Anteil des hergestellten Moleküls dafür verantwortlich sein muss, dass weder eine rein monomere noch eine rein polymere Spezies beobachtet werden kann, sondern sich die Aggregation über den gesamten vermessenen Bereich ändert.

Eine mögliche Erklärung für den Einfluss der zwitterionischen Einheiten auf das Aggregationsverhalten von PBIs gaben *Merschky* und *Krebs* in ihren Dissertationen. So wurde vermutet, dass es keinen direkten Kontakt zwischen zwei PBI Grundgerüsten gab, sondern dass sich die zwitterionischen Dimere zwischen die PBIs stapelten. Diese Aussage wurde mit theoretischen Berechnungen gestützt und würde erklären, warum kein „klassischer“ Verlauf - wie von anderen PBI Systemen bekannt - mittels UV/Vis-Spektroskopie zu beobachten ist.^[50,51]

Um zu untersuchen, ob dieses geänderte Aggregationsverhalten auch mit dem hergestellten Molekül **100_ZW** stattfinden könnte, wurden ebenfalls MM-Berechnungen durchgeführt. Dafür wurden unterschiedlichste Aggregate, bestehend aus vier Einzelmolekülen, optimiert. Zur Bildung dieser Aggregate wurde sowohl die Bildung von zwitterionischen Dimeren als auch die Bildung von π - π -Stapeln betrachtet. Die vorher überlegten Strukturen wurden mithilfe von MacroModel minimiert und anschließend eine Konformationsanalyse durchgeführt, wobei jeweils die energieniedrigsten aus 1000 gerechneten Konformationen gezeigt werden. Da die berechneten Aggregate auf den ersten Blick sehr unübersichtlich erscheinen (siehe Anhang), werden die entsprechenden Aggregate schematisch dargestellt. Um vergleichbare Energiewerte aus den Berechnungen zu erhalten, wurde die Anzahl der gepaarten Zwitterionen gleich gehalten, da diese einen signifikanten Einfluss auf die berechnete Energie haben. Dazu wurde, wenn nötig, ein weiteres Zwitterion zur Maskierung eingefügt. Da die Anzahl der Atome aber gleich sein muss, damit die berechneten Energien verglichen werden können, wurde die Energie zweier gepaarter Maskierungseinheiten separat berechnet und diese dann bei den entsprechenden Strukturen jeweils abgezogen. Die Berechnungen wurden mit dem MM-GBSA Lösungsmittelmodell für Wasser durchgeführt.

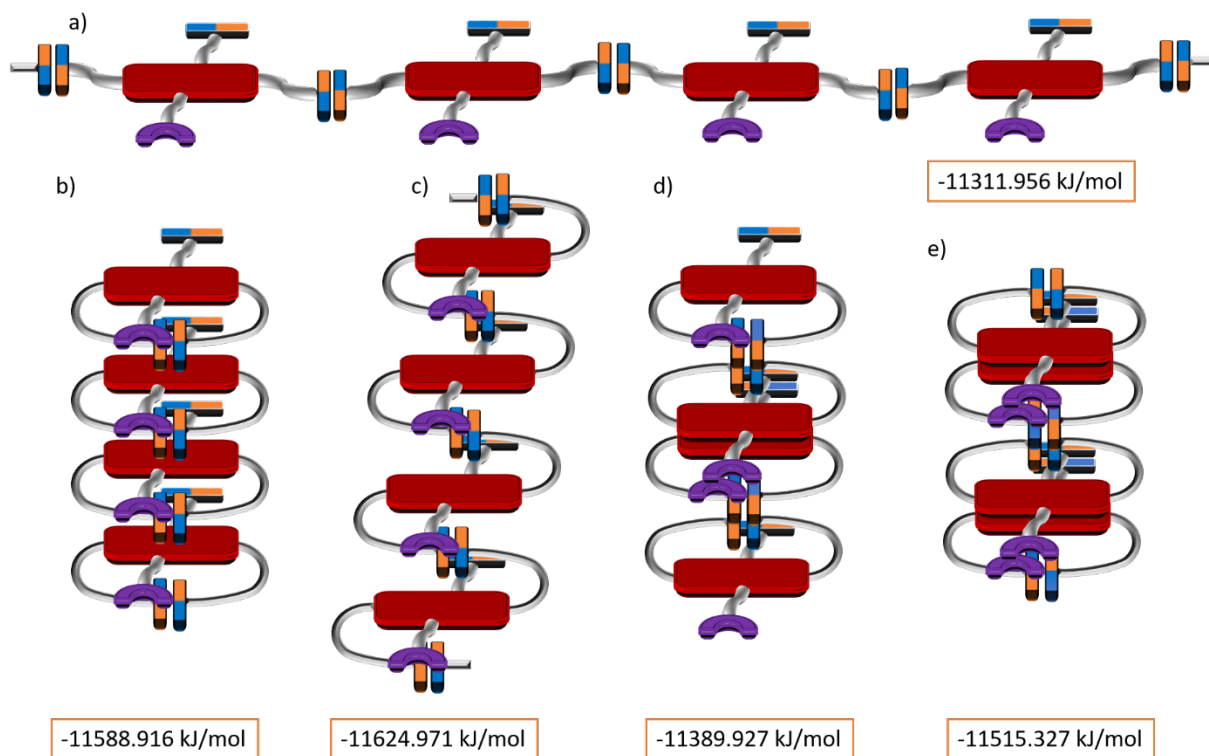


Abbildung 3.63: Eine Auswahl an denkbaren Molekülaggregaten und deren potentielle OPLS-2005-Energie (kJ/mol). Bei a) und c) wurde jeweils die Energie einer gepaarten Maskierungseinheit abgezogen.

Abbildung 3.63 zeigt eine Auswahl an möglichen Aggregaten und deren Energien, die durch MM-Berechnungen erhalten wurden. Dabei erfolgte die zwitterionische Paarung jeweils über die Zwitterionen an den Imid-Positionen. Die beiden Substituenten in den Bay-Positionen nehmen bei der schematischen Darstellung teilweise nicht an der Aggregation teil, werden aber in den Berechnungen berücksichtigt. Die zwitterionische Einheit in der Bay-Position hat keinen Partner für eine Dimerisierung in Reichweite, dies ist in der Realität durch das Vorliegen von mehr als einem Strang natürlich nicht der Fall. Der PBI-Kern wird hier als planar dargestellt, durch die Substitutionen in den Bay-Positionen liegt er aber leicht verdreht vor, was die π - π -Stapelwechselwirkung energetisch etwas ungünstiger macht. Bei a) handelt es sich um die Darstellung eines linearen Stranges. Mit einer potentiellen OPLS-Energie von $-11311.956 \text{ kJ/mol}$ ist dies die ungünstigste Anordnung der berechneten Aggregate. Dies hängt vermutlich damit zusammen, dass in dieser Anordnung keine π - π -Stapelung möglich ist. In der Realität, in der keine Begrenzung auf vier Moleküle vorliegt, könnten sich dann aber mehrere dieser Stränge zusammenlagern, was energetisch günstig wäre. In b) ist ein System gezeigt, in dem die Moleküle in z-Richtung gestapelt sind. Dabei liegt immer ein zwitterionisches Dimer zwischen den PBI-Grundgerüsten, sodass sich eine alternierende Anordnung ergibt. In der Realität würden die PBI-Grundgerüste aber nicht genau überlappen, sondern aufgrund der Funktionalisierung versetzt (J-Aggregat) oder gedreht (H-Aggregat) vorliegen. Die berechnete Energie liegt hier bei einem Wert von $-11588.916 \text{ kJ/mol}$ und ist damit deutlich günstiger als die vorher berechnete Anordnung. c)

ist vergleichbar mit b) allerdings findet hier die Dimerisierung der zwitterionischen Einheiten inter- und nicht intramolekular statt. Dadurch ist das System deutlich flexibler und kann sich daher noch besser ausrichten. Daher weist es mit einem Wert von -11624.971 kJ/mol die niedrigste Energie auf. d) und e) sind jeweils alternierende Stapel aus zwei zwitterionischen Paaren und zwei PBI-Grundgerüsten. Diese bilden Vierer-Einheiten desselben Aggregattyps ab, unterscheiden sich aber aufgrund der Limitierung auf vier Moleküle pro Aggregat. Die berechneten Energien liegen bei -11389.927 kJ/mol und -11515.327 kJ/mol. Die tatsächliche Energie sollte also zwischen diesen beiden Werten liegen.

Als Fazit lässt sich festhalten, dass von den berechneten Aggregaten das aus einer alternierenden Stapelanordnung von PBI und intermolekular gebildeten zwitterionischen Dimer bestehende die niedrigste Energie aufweist. Die alternierende Anordnung ist in Übereinstimmung mit den von *Krebs* erhaltenen Ergebnissen. Ein Unterschied besteht darin, dass hier von einer intermolekularen zwitterionischen Dimerisierung ausgegangen wird. Dadurch könnte auch bei diesem Molekül das veränderte Verhalten, welches im UV/Vis-Spektrum beobachtet wurde, erklärt werden. Auf diese Ergebnisse wird später bei der Deutung der AFM-Ergebnisse noch einmal Bezug genommen.

Das in Abbildung 3.61 dargestellte Spektrum wies einen Knick im Bereich von $100\ \mu\text{M}$ auf, der den ansonsten linearen Verlauf unterbricht. Da ϵ in diesem Bereich annähernd konstant ist, könnte dies ein Hinweis auf die Bildung stabiler Aggregate sein. Zur Überprüfung, ob es sich um ein Artefakt aus der Messung handelt oder nicht, wurde der Bereich zwischen 10 und $200\ \mu\text{M}$ erneut mit mehr Messpunkten vermessen.

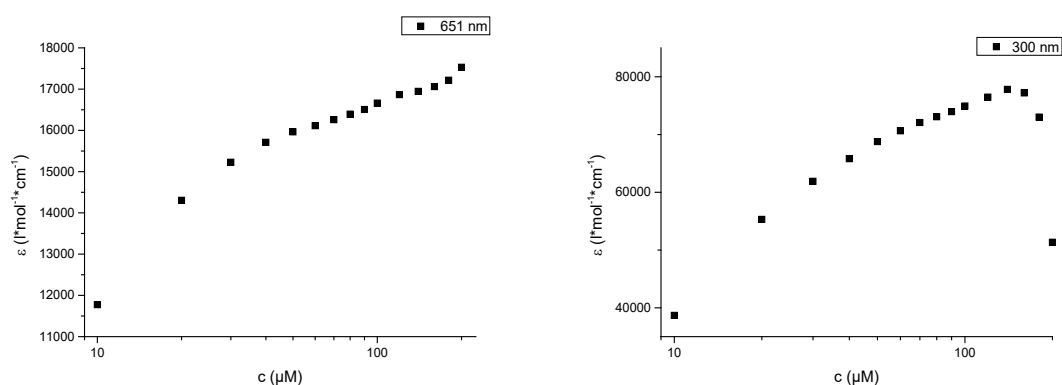


Abbildung 3.64: Detailaufnahme der Verdünnungsreihe einer Lösung aus **100_ZW** in DMSO im Konzentrationsbereich von 10 - $200\ \mu\text{M}$ bei $651\ \text{nm}$ (links) und bei $300\ \text{nm}$ (rechts).

Der detailliertere Verlauf ist in Abbildung 3.64 dargestellt. Hier ist noch einmal deutlicher zu erkennen, dass der Bereich nicht durchgehend linear verläuft. Da bisher nur die Wellenlänge $651\ \text{nm}$ untersucht wurde, die eindeutig dem PBI-Grundgerüst zugeordnet werden kann, ist in Abbildung 3.64 rechts zusätzlich die Wellenlänge bei $300\ \text{nm}$ abgebildet, die dem Pyrrolbaustein zugewiesen werden kann. Wie hier zu sehen ist, ist die Änderung von ϵ bei beiden betrachteten Wellenlängen ähnlich bis zu einer

Konzentration von 140 μM . Bei einer Wellenlänge von 300 nm sinkt ϵ bei höheren Konzentrationen. Dies hängt damit zusammen, dass die Bande deutlich intensiver ist und daher bei höheren Konzentrationen das Detektionslimit erreicht wird. Vergleichend zu den UV/Vis-Messungen wurde ebenfalls eine Verdünnungsreihe mittels Fluoreszenzspektroskopie verfolgt (Abbildung 3.65).

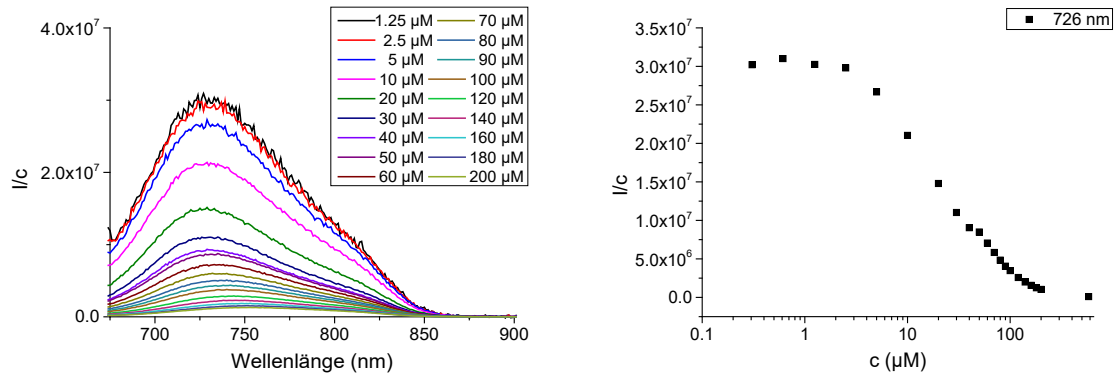


Abbildung 3.65: Vergleichende Fluoreszenzmessung von Proben des Moleküls **100_ZW** im Konzentrationsbereich von 1.25 - 200 μM in DMSO. Auftragung I/c gegen die Wellenlänge (links) und I/c bei 726 nm gegen die Konzentration (rechts).

Die abgebildeten Fluoreszenzmessungen zeigen eine noch deutlichere Konzentrationsabhängigkeit. Bei Konzentrationen größer 100 μM wird nur eine schwache Fluoreszenz beobachtet, die bei Konzentrationen $<100 \mu\text{M}$ signifikant ansteigt. Bei Konzentrationen $<2.5 \mu\text{M}$ wird I/c bezogen auf c konstant. Wie schon erwähnt, kann bei einem sich ändernden ϵ von einer Änderung in der Aggregation ausgegangen werden. Daher wird in Abbildung 3.66 eine Übersicht dargestellt, die AFM-Bilder zusammen mit interessanten Punkten des Fluoreszenzgraphen kombiniert.

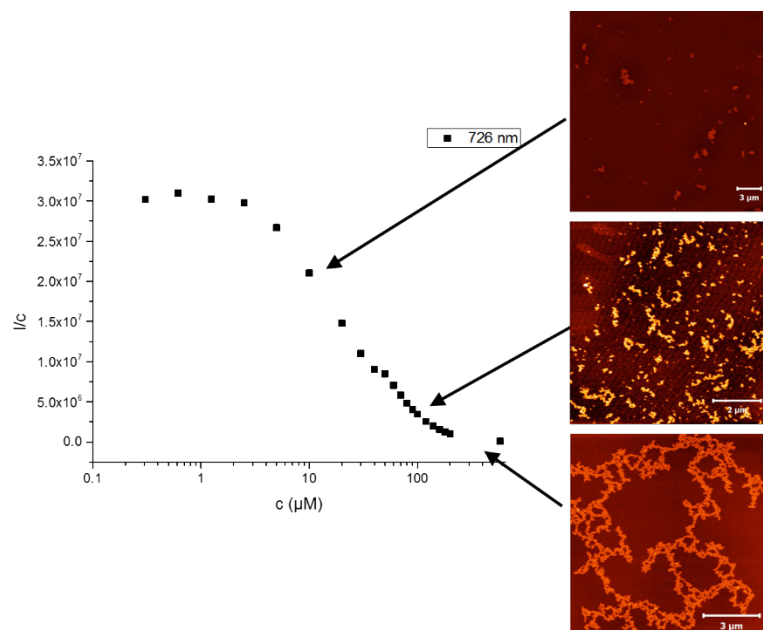


Abbildung 3.66: Floreszenz – AFM-Übersicht von Proben des Moleküls **100_ZW**; von oben nach unten: 10 μM , 100 μM und 400 μM (DMSO).

Bei einer Konzentration $> 200 \mu\text{M}$ werden netzwerkartige Aggregate gefunden, die in Lösung kaum Fluoreszenz zeigen. Dieser Effekt ist als „Aggregation induced fluorescence quenching“ bekannt. Bei Konzentrationen von $10 - 100 \mu\text{M}$ werden die Aggregate deutlich kleiner und die Fluoreszenz steigt an. Bei Konzentrationen von $2.5 \mu\text{M}$ oder kleiner können mittels AFM-Messungen keine Aggregate mehr detektiert werden, sondern nur noch die Mica-Oberfläche. Es kann also davon ausgegangen werden, dass in diesem Bereich nur noch Monomere oder kleinere Aggregate vorliegen, die aufgrund der Konzentration so weit verteilt sind, dass sie mittels der gewählten Methode nicht mehr zu detektieren sind. Eine genauere Betrachtung der AFM-Strukturen erfolgt im späteren Verlauf der Arbeit. Damit spiegelt die beobachtete Änderung von ε sowohl im UV/Vis- also auch im Fluoreszenzspektrum die Änderung der Aggregation wider.

Durch eine temperaturabhängige Fluoreszenzmessung kann bestimmt werden, ob es sich bei der Aggregation um einen endo- oder exothermen Prozess handelt. Als Konzentration für die Messung wurde $90 \mu\text{M}$ gewählt, da diese schon im Bereich der Steigung liegt und so eine Änderung gut sichtbar sein sollte. Eine Übersicht des Temperaturbereiches von $20 - 90^\circ\text{C}$ ist in Abbildung 3.67 gezeigt.

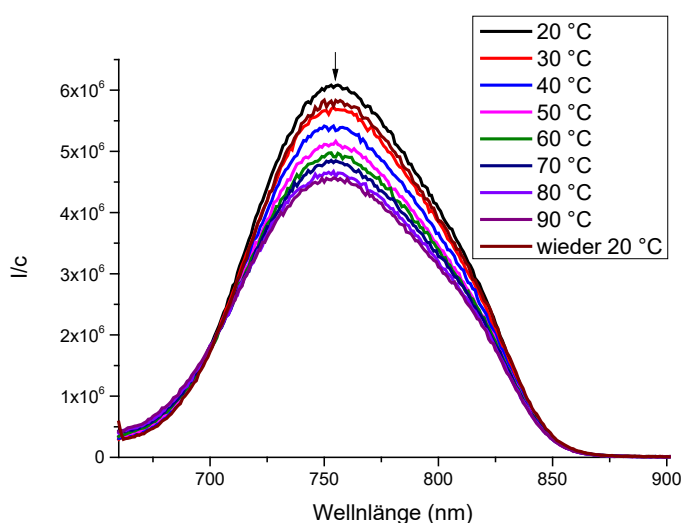


Abbildung 3.67: Temperaturabhängige Fluoreszenzmessung einer Lösung des Moleküls **100_Zw** bei $c = 90 \mu\text{M}$ in DMSO.

Bei einer Erhöhung der Temperatur kommt es zu einer Verringerung der Fluoreszenz von 6×10^6 nach 4.5×10^6 . Vergleicht man die Änderung mit der konzentrationsabhängigen Fluoreszenzmessung wäre diese in der Art der Aggregate nicht unterscheidbar. Der Trend, dass eine höhere Temperatur die Aggregation begünstigt, würde bedeuten, dass der Aggregationsprozess endotherm verläuft. Es kann aber auch sein, dass es durch die höhere Temperatur und die damit einhergehende schnellere Molekülbewegung zu mehr Stößen der Moleküle untereinander kommt, die ebenfalls zu einer Verringerung der Fluoreszenzintensität führen.

In Abbildung 3.68 sind konzentrationsabhängige AFM-Aufnahmen der zwitterionischen DMSO-Lösung gezeigt. Diese wurde mittels spincoating auf eine Mica-Oberfläche aufgebracht.

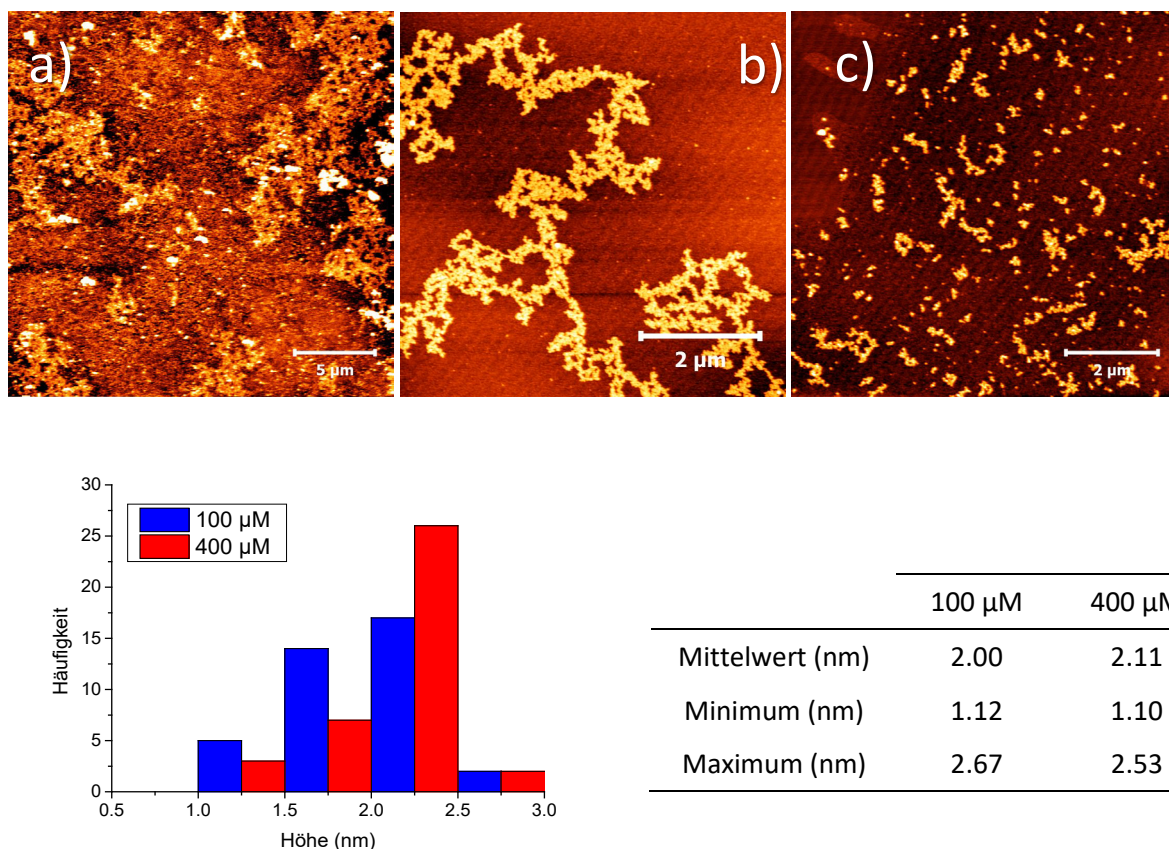


Abbildung 3.68: Konzentrationsabhängige AFM-Aufnahmen von Proben des Moleküls **100_ZW**; a) 1 mM, b) 400 μM und c) 100 μM spincoated aus einer DMSO-Lösung sowie deren statistischen Auswertung.

Bei einer Konzentration von 1 mM ist eine vollständig bedeckte Oberfläche zu sehen und einige netzwerkartige Strukturen, die obenauf liegen. Für eine Auswertung der Höhe ist diese Aufnahme nicht geeignet, da die Oberfläche als Bezugspunkt nicht zu sehen ist. Anders sieht es bei der im Bild b) gezeigten Konzentration von 400 μM aus. Hier sind ausgedehnte netzwerkartige Strukturen zu sehen sowie deutlich die Mica-Oberfläche als Untergrund. Es ist daher möglich, die Höhe der Strukturen zu bestimmen. Diese liegt bei 1.1 - 2.53 nm mit einer mittleren Höhe von 2.11 nm. Bei einer Konzentration von 100 μM (c) verschwinden die netzwerkartigen Strukturen fast vollständig. Es sind dann nur noch kleinere Fragmente der Netzwerke zu erkennen sowie sphärische Partikel, die ebenfalls den Höhenbereich von 1.1 bis 2.7 nm mit einer mittleren Höhe von 2 nm abdecken. Die netzwerkartigen Strukturen entstehen durch die intermolekulare Dimerisierung der einzelnen zwitterionischen Einheiten in alle Raumrichtungen. Die so bestimmte mittlere Höhe der Aggregate mit 2 - 2.1 nm liegt in der gleichen Größenordnung wie die ungefähre Breite des modulierten Systems c) mit 1.76 nm (Abbildung 3.69). Da die Struktur natürlich nicht starr vorliegt, sind Abweichungen in der Messung zu erwarten. Zum Vergleich würde eine Anordnung wie in a) gezeigt zu einer viel uneinheitlicheren Höhe führen. Daraus resultiert, dass die Höhe in diesem Konzentrationsbereich eher eine Monolage

widerspiegelt. In der Breite sind deutlich ausgedehntere Aggregate durch das seitliche, in Bay-Position, abstehende zwitterionische Bindungsmotiv möglich. Dies ist auch der Grund, warum keine linearen Aggregate, sondern vernetzte Strukturen vorliegen.

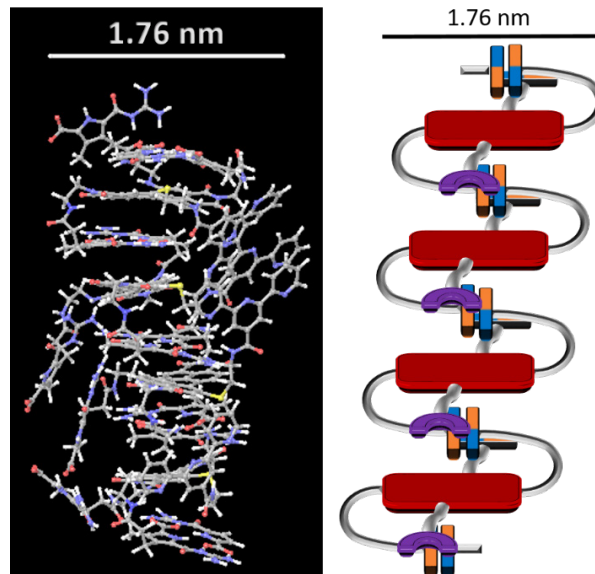


Abbildung 3.69: Denkbare Anordnung des Molekülaggregates auf der Mica-Oberfläche während der AFM-Messung.

Anschließend wurde aus zwei optimierten Tetrameren ein Hexamer gebildet, indem jeweils ein Randmolekül entfernt wurde, da diese die Ausrichtung im Aggregat am schlechtesten beschreiben. Die entsprechenden Enden der Aggregate wurden zusammengesetzt und das so erhaltene Hexamer einer MD-Simulation unterzogen. Zum einen bei 373 K, um die Stabilität des Aggregates zu überprüfen, und zum anderen bei 300 K, um die Breite der Aggregate „in Bewegung“ zu messen. Dazu wurde die Distanz von auf entgegengesetzten Seiten des Stranges liegenden Wasserstoffen an sechs Stellen in Abhängigkeit der Zeit bestimmt.

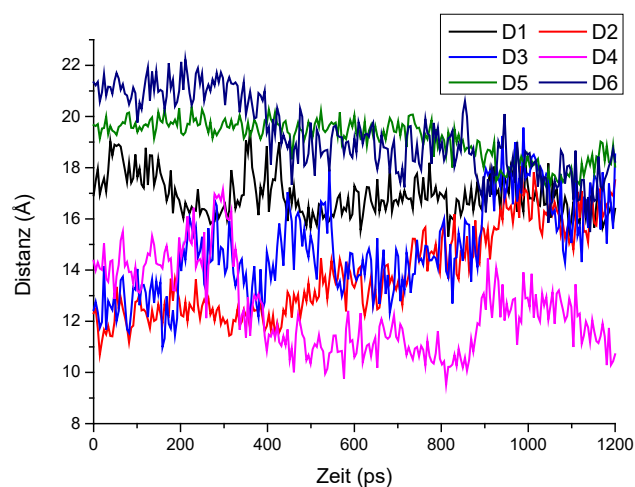


Abbildung 3.70: MD-Simulation; Bestimmung der Dicke (D1 – D6) an unterschiedlichen, gegenüberliegenden Stellen eines Hexamer-Stranges.

Für die Distanzen wurden - je nach Ausrichtung und aktueller Konformation des Stranges - Werte zwischen 1.0 – 2.2 nm gemessen. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Höhen der netzwerkartigen Strukturen. Da das Aggregat auch bei 373 K nicht zerstört wurde, kann es als stabil angesehen werden.

Wird eine bestimmte Konzentration unterschritten, sind nicht mehr genügend Moleküle in Lösung vorhanden, um diese ausgedehnten Netzwerke zu bilden, wie in Messung c) gezeigt bei 100 μM . Je niedriger die Konzentration desto mehr wird auch die Bildung intramolekularer Dimere begünstigt, was ebenfalls kürzere/kleinere Aggregate zur Folge hat.

Um neben der Höhe auch Informationen über die Breite oder Ausdehnung der Netzwerke zu gelangen, wurden TEM-Messungen durchgeführt (Abbildung 3.71).

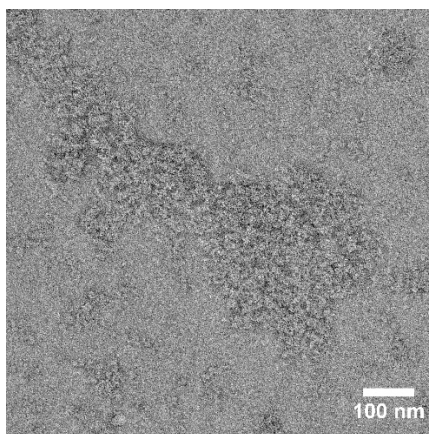


Abbildung 3.71: TEM-Aufnahme einer Probe des Moleküls **100_ZW** in DMSO bei $c = 400 \mu\text{M}$.

Bei den TEM-Messungen zeigte sich aber trotz des zur Markierung verwendeten Uranylformiats ein schlechter Kontrast. In der Aufnahme kann man jedoch erkennen, dass es zur Bildung von sehr dichten netzwerkartigen Aggregaten mit einer Ausdehnung von mehreren 100 nm kommt. Dies steht in Übereinstimmung mit den AFM-Aufnahmen. Dort zeigten sich meist nicht so dichte Aggregate, was allerdings mit der unterschiedlichen Probenvorbereitung zusammenhängen kann. Aufgrund der geringen Löslichkeit wurde keine DOSY-Messung mit der zwitterionischen Form des Moleküls durchgeführt.

Schaltbarkeit der von Molekül 100 gebildeten Strukturen durch Zugabe von Säure und Base

Da die Bildung der netzwerkartigen Aggregate auf der Ausbildung der zwitterionischen Dimere basiert, sollte es möglich sein, diese durch Base- bzw. Säurezugabe zu verändern. Dies wurde mittels AFM-Messungen untersucht. Dazu wurde von einer 400 μM zwitterionischen Lösung in DMSO ausgegangen. Diese wurde dann nachfolgend mit Säure, in diesem Fall Trifluoressigsäure, und Base, in diesem Fall Triethylamin, versetzt. Dabei wurde das zugegebene Volumen möglichst klein gehalten, damit eine

mögliche Strukturveränderung auf Grund der Konzentrationsänderung vernachlässigt werden kann. Eine Übersicht der Aufnahmen ist in Abbildung 3.72 gezeigt.

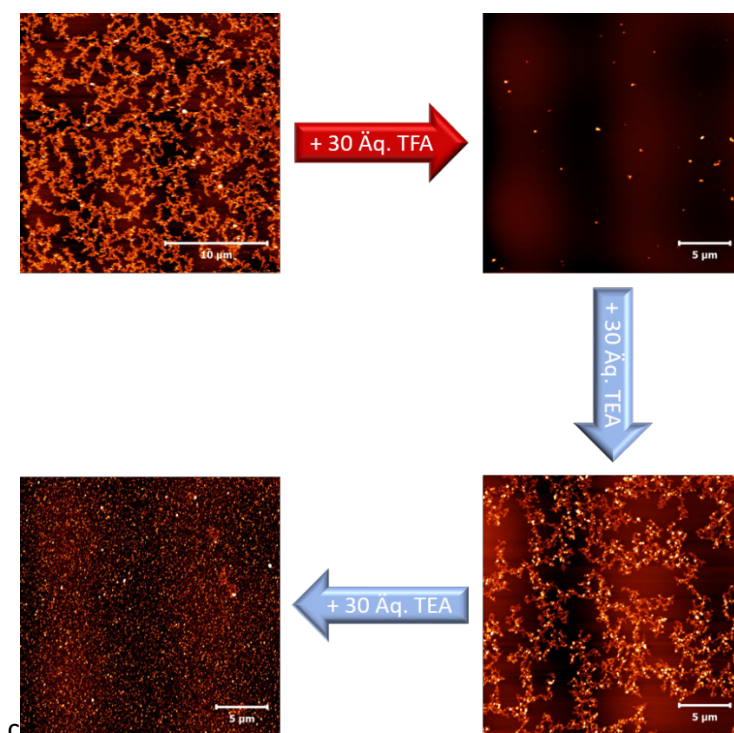


Abbildung 3.72: Die AFM-Aufnahmen zeigen die Säure-Base-Schaltbarkeit der Aggregate des Moleküls **100** im Lösungsmittel DMSO. Säure: TFA, Base: Triethylamin.

Durch die Zugabe von 30 Äq. Trifluoressigsäure (TFA) werden die netzwerkartigen Strukturen zerstört und es sind lediglich vereinzelte kleinere Aggregate zu erkennen. Nach der Zugabe der gleichen Menge Triethylamin (TEA) kann der Ausgangszustand wiederhergestellt werden. Bei weiterer TEA-Zugabe, werden die netzwerkartigen Strukturen wieder zerstört. Auch hier lassen sich durch Zugabe von Säure noch einmal netzwerkartige Strukturen erzeugen (hier nicht gezeigt). Allerdings sind diese dann deutlich kleiner und es zeigen sich immer mehr störende Partikel. Ein möglicher Grund hierfür ist, dass durch den großen Überschuss an Säure und Base, bei der Neutralisation jeweils auch große Mengen an Salzen entstehen, die die Aggregation beeinflussen können und sich ebenfalls auf der Oberfläche ablagern. Nichtsdestotrotz konnte gezeigt werden, dass die Schaltbarkeit der Aggregation in Bezug auf Säure- und Basezugabe möglich ist.

Aggregation des Zielmoleküls **100** mit Metallionen

Bisher wurde nur die Aggregation im zwitterionischen Zustand vorgestellt nicht jedoch die Metallaggregation, die durch das Vorhandensein der Terpyridineinheit möglich ist. Da bereits die zwitterionische Version sehr ausgedehnte Strukturen ausgebildet hat, die mittels ^1H -NMR-Spektroskopie schwierig auszuwerten waren, wird im Folgenden zuerst die Metallkoordination des TFA-Salzes von Molekül **100** vorgestellt und im Anschluss die des Zwitterions. Als Metallzentrum wurde

Fe^{2+} verwendet. Dieses wurde in Form von FeCl_2 , gelöst in DMSO, zu den entsprechenden Proben gegeben.

Metallkoordination des TFA-Salzes von Molekül 100

Um die Metallkoordination der Terpyridineinheit mit dem Fe^{2+} nachzuweisen, gibt es unterschiedliche Möglichkeiten. Durch die Komplexierung entsteht ein charge-transfer-Komplex mit einer intensiven violetten Eigenfärbung, der normalerweise mit dem Auge zu sehen ist. In diesem Fall erzeugte das Molekül **100_TFA** in Lösung aber selbst schon eine intensive Grünfärbung, die sich durch Zugabe von FeCl_2 nur leicht veränderte und nicht die charakteristische Violettfärbung zeigte. Entsprechende UV/Vis-Spektren werden im späteren Verlauf der Arbeit bei der Komplexierung der zwitterionischen Stufe gezeigt. Im Folgenden wird eine ^1H -NMR-Titration gezeigt. Dazu wurde eine definierte Menge des Moleküls **100_TFA** in DMSO-d_6 vorgelegt und anschließend FeCl_2 gelöst in DMSO-d_6 in 0.1 Äq. Schritten zugegeben. Dabei wurden so kleine Volumina hinzugegeben, dass die Änderung der Gesamtkonzentration vernachlässigt werden kann. Die Spektren der Titration sind in Abbildung 3.73 dargestellt. Es wird der Bereich von 6.8 bis 12 ppm betrachtet, da hier signifikante Änderungen der Signale der Terpyridineinheit zu beobachten sind. Diese Änderungen beruhen darauf, dass es bei der Koordination des Terpyridins an ein Metall zur Rotation der beiden aromatischen Einheiten um die Einfachbindung kommt (rot markiert), sodass alle Stickstoffe auf derselben Seite angeordnet sind. Eine besonders signifikante Änderung ist die des rot markierten Singulets bei ~ 8.3 ppm, welches dem rot eingekreisten Signal entspricht. Dieses wird durch Zugabe von FeCl_2 immer kleiner während gleichzeitig bei ~ 9.65 ppm ein neues Signal entsteht. Da die Signale teilweise von den aromatischen Signalen des PBI-Grundgerüsts überlagert werden, lässt sich das Signal bei 8.3 ppm nicht vollständig verfolgen. Gleichzeitig werden die Signale breiter, was auf Störungen durch Eisen in der Probe sowie durch eine höhere Aggregation zurückgeführt werden kann. Durch diese Titration kann ebenfalls bestätigt werden, dass es sich um einen 1:1 Komplex handelt, da nach einer Zugabe von 0.5 Äq. FeCl_2 keine weitere Veränderung mehr zu beobachten ist.

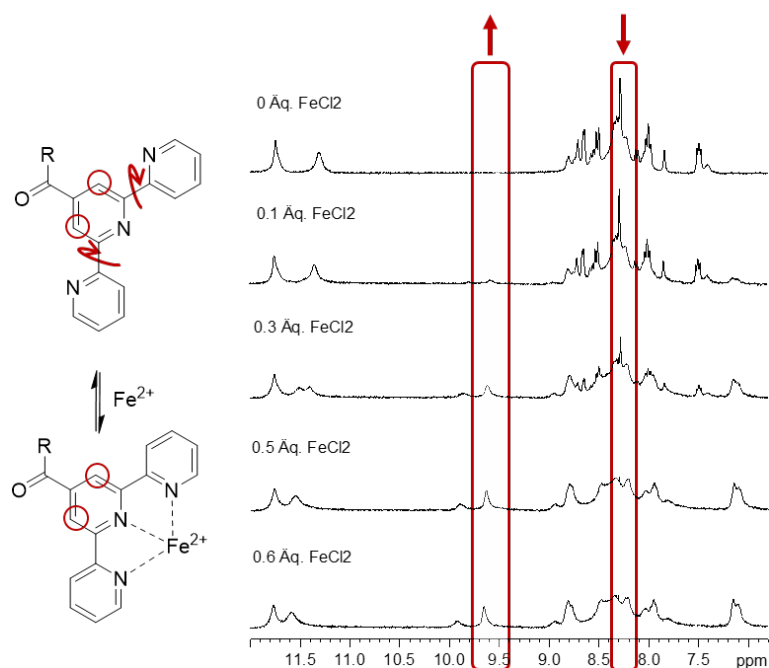


Abbildung 3.73: ^1H -NMR-Titration. Zugabe von FeCl_2 zu Molekül **100_TFA** zur Bestätigung der Komplexstöchiometrie in $\text{DMSO-}d_6$. Die Veränderung von zwei Signalen in Abhängigkeit der zugegebenen Äquivalente FeCl_2 ist hier dunkelrot hervorgehoben.

Zusätzlich zu dieser Messung wurde auch noch eine vergleichende DOSY-Messung durchgeführt, um den hydrodynamischen Durchmesser der Aggregate zu bestimmen. In Tabelle 2 sind die Messergebnisse unter der Annahme, dass sphärische Aggregate vorliegen zusammengestellt. Als Durchmesser für das TFA-Salz wurde ein Wert von 2.66 nm bestimmt und für das TFA-Salz + FeCl_2 ein Durchmesser von 3.92 nm.

Tabelle 2: Zusammenfassung der DOSY-Experimente zu Molekül **100_TFA** mit und ohne FeCl_2 unter der Annahme sphärischer Aggregate.

	D (m^2/s)	r_H	d_H
100_TFA	8,260E-11	1.33 nm	2.66 nm
100_TFA + 0.6 Äq. FeCl_2	5,61E-11	1.96 nm	3.92 nm

Der hydrodynamische Durchmesser ist durch die Komplexierung der Eisenionen um den Faktor 1.47 größer geworden. Um einen Vergleich zu diesen Werten zu erhalten, wurde mithilfe von MacroModel eine Konformationssuche sowohl für das Monomer als auch für das komplexierte Dimer durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde „none“ eingestellt, dafür wurde aber die Dielektrizitätskonstante von DMSO verwendet. Im Falle des Terpyridin-Eisenkomplexes wurden die Koordinaten des Komplexes

eingefroren, da davon ausgegangen werden kann, dass dieser sehr rigide ist. Die Konformationen mit der jeweils niedrigsten Energie sind in Abbildung 3.74 dargestellt.

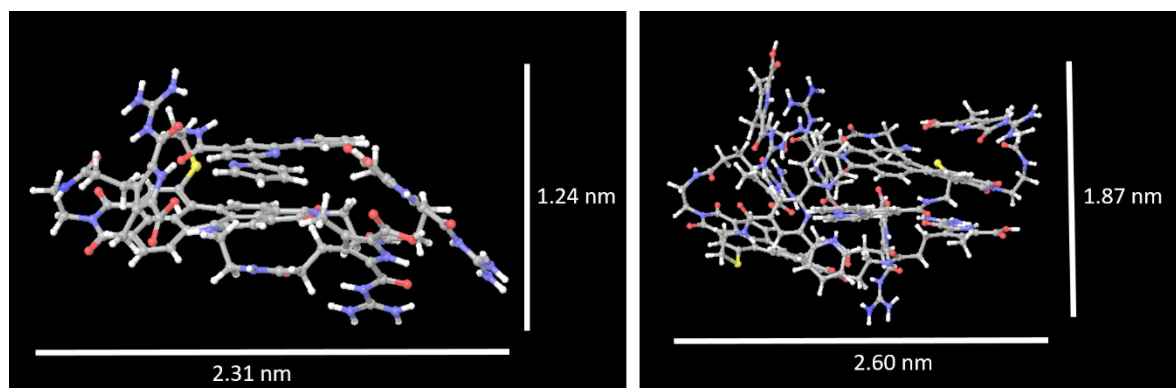


Abbildung 3.74: Konformationen mit der jeweils niedrigsten Energie: **100_TFA** (links), **100_TFA-Fe-Dimer** (rechts).

Das berechnete Monomer weist eine deutlich unterschiedliche Größe in den einzelnen Raumrichtungen auf. So liegen die gemessenen Längen zwischen 1.24 und 2.31 nm. Dies zeigt, dass eigentlich keine sphärische Geometrie zu Grunde liegt, sondern eher eine zylindrische. Trotzdem ist der experimentell ermittelte Durchmesser, unter Annahme einer sphärischen Geometrie, mit 2.66 nm noch in der gleichen Größenordnung wie die längere Abmessung von 2.31 nm. Für das Dimer liegen die theoretisch bestimmten Abmessungen im Bereich von 1.87 bis 2.60 nm. Der Unterschied zu dem im DOSY-Experiment bestimmten Durchmesser von 3.92 nm ist hier noch deutlicher.

Ein Grund für die Abweichung der beiden Messergebnisse im Vergleich zu den theoretischen Berechnungen kann sein, dass für die Berechnung des hydrodynamischen Durchmessers die Stokes-Einstein-Gleichung verwendet wurde. Diese eignet sich jedoch nur für die Berechnung sphärischer Partikel. Wie sich aber anhand der gemessenen Distanzen in Abbildung 3.74 erkennen lässt, sind die Partikel nicht sphärisch, sondern eher zylindrisch. In der Literatur findet sich folgende modifizierte Gleichung zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten eines zylindrischen Aggregates.^[54]

$$D = \frac{k_B * T}{6 * \pi * \eta * \left(\frac{\left(\frac{2}{3} \right)^{\frac{1}{3}} * p^{\frac{2}{3}}}{\ln(2P) - 0.30} \right) * \sqrt[3]{\frac{3ab^2}{2}}}$$

a: Länge des Zylinders, b: Radius des Zylinders, P: Achsenverhältnis a/b, T: Temperatur, k_B : Boltzmann-Konstante, η : Viskosität des Lösungsmittels

Werden die aus den theoretischen Berechnungen bestimmten Abmessungen eines Zylinders in die modifizierte Gleichung zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten (D) eingesetzt, werden die in der nachfolgenden Tabelle zusammengefassten Werte erhalten.

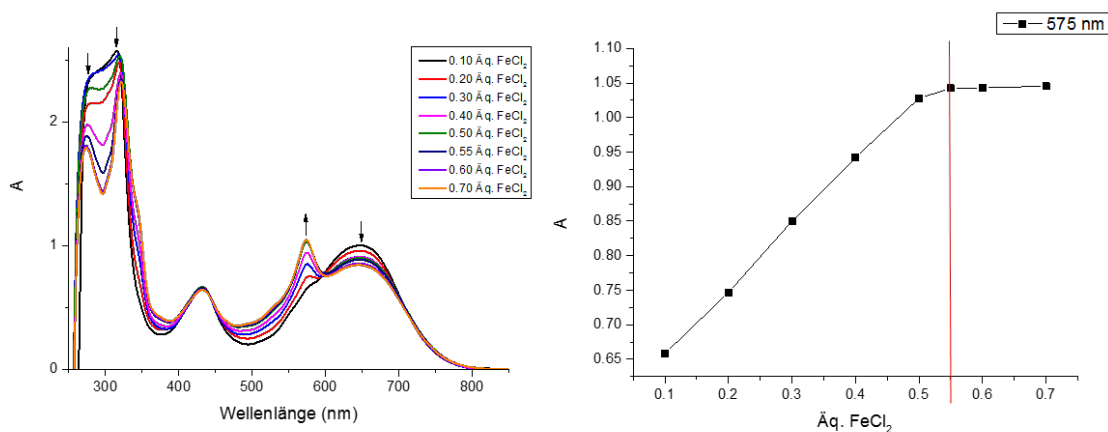
Tabelle 3: Vergleich gemessenes D und berechnetes D für zylindrische Aggregate des Moleküls **100_TFA** mit und ohne FeCl_2 .

	$D \text{ (m}^2\text{/s)}$ (gemessen)	$D \text{ (m}^2\text{/s)}$ (berechnet)	a	$2 \cdot b$	$p = a/b$
100_TFA	8,26E-11	8.10E-11	2.31 nm	1.24 nm	3.73
100_TFA + 0.6 Äq. FeCl_2	5,61E-11	5,96E-11	2.60 nm	1.87 nm	2.78

Die Abweichungen zwischen den berechneten und den gemessenen Diffusionskoeffizienten liegen nur zwischen 2 bis 6 %. Dies bedeutet, dass die Beschreibung des Moleküls bzw. des Dimers als Zylinder, die deutlich bessere Näherung ist. Somit können die betrachteten Signale im DOSY-Spektrum im Falle des TFA-Salzes dem Monomer und im Falle des TFA-Salzes + FeCl_2 dem Dimer zugeordnet werden.

Metallkoordination der zwitterionischen Spezies von Molekül 100

Auch für die zwitterionische Spezies wird die Metallkomplexierung mit FeCl_2 betrachtet. Da das ^1H -NMR-Spektrum der zwitterionischen Spezies schon sehr komplex war, wurde auf eine NMR-Titration verzichtet. Der durch die Metallzugabe entstandene Komplex war noch schlechter in DMSO löslich, daher wurden keine vergleichenden DOSY-Messungen durchgeführt. Im Folgenden werden aber eine UV/Vis-Titration sowie AFM- und TEM-Bilder gezeigt und diskutiert.

Abbildung 3.75: UV/Vis-Titration zur Bestätigung der 2:1 Komplexstöchiometrie zwischen **100_ZW** und FeCl_2 in DMSO.

In Abbildung 3.75 ist eine UV/Vis-Titration gezeigt, die die Änderungen im Spektrum bei Eisenzugabe veranschaulicht. Bei der Zugabe ist zu sehen, dass eine neue Bande bei der Wellenlänge von 575 nm entsteht. Im rechten Teil der Abbildung ist die Intensität dieser Bande in Bezug auf die zutitrierten Äquivalente FeCl_2 gezeigt. Hier ist gut zu sehen, dass sich die Intensität bis zu einem Wert von 0.55 Äquivalenten ändert und dann konstant bleibt. Bei einer 1:1 Komplexbildung wäre ein Wert von 0.5 zu erwarten, allerdings ist FeCl_2 oxidationsempfindlich, sodass von einer etwas geringeren verfügbaren Konzentration an Fe^{2+} -Ionen ausgegangen werden kann. Fe^{3+} -Ionen können hingegen nicht mit einer

Terpyridineinheit komplexieren. Diese Resultate sind in guter Übereinstimmung mit der im vorherigen Verlauf gezeigten ^1H -NMR-Titration der protonierten Spezies.

Betrachtet man nun die AFM- bzw. TEM-Messungen nach der Zugabe von Eisen, sind vor allem ausgedehnte und sehr hohe Aggregate (oft bis 100 nm oder höher) zu beobachten (Abbildung 3.76 c) und d)). Um die Entwicklung dieser Aggregate verfolgen zu können, wurden auch Aufnahmen mit weniger als der für die vollständige Komplexierung benötigten Anzahl an Äquivalenten FeCl_2 angefertigt. Im Bereich a) ohne Metall zeigt sich die netzwerkartige Struktur. Betrachtet man nun den Abbildungsbereich b), der nach Zugabe von 0.4 Äq. FeCl_2 vermessen wurde, sind noch deutlich Feinstrukturen zu erkennen, die zwischen den höheren Aggregaten liegen. Nach der Zugabe von 0.5 Äq. FeCl_2 sind diese nicht mehr zu sehen (Bereich c). Anhand der gezeigten TEM-Aufnahme im Bereich d) kann gezeigt werden, dass die entstehenden Aggregate eine Ausdehnung von mehreren μM aufweisen.

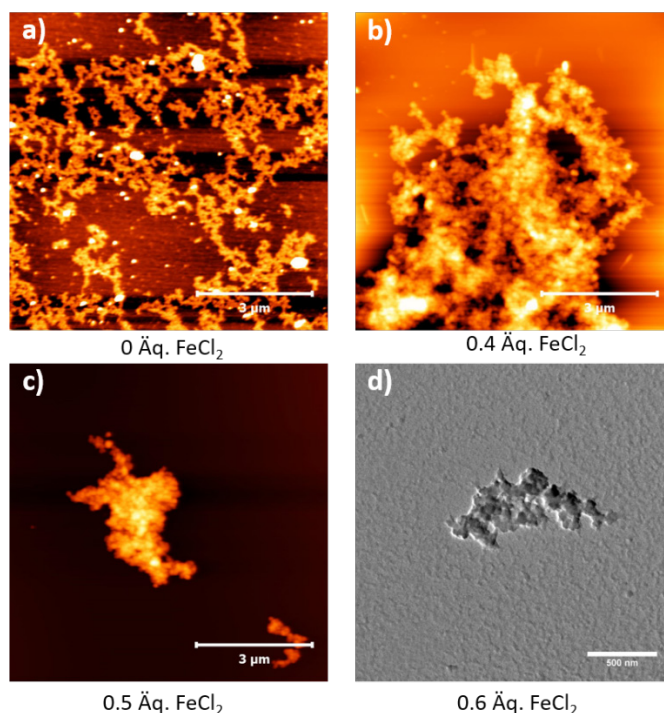


Abbildung 3.76: FeCl_2 -Titration von **100_ZW** in DMSO. AFM-Aufnahmen: a) 0 Äq. FeCl_2 , b) 0.4 Äq. FeCl_2 , c) 0.5 Äq. FeCl_2 , d) TEM Aufnahme mit 0.6 Äq. FeCl_2 .

Um die Fragestellung zu beleuchten, warum sich nur noch sehr große und undefinierte Aggregate ohne erkennbare Feinstruktur bilden, kann wieder das gewählte berechnete Modell betrachtet werden. Diesmal lohnt es sich, die gemodelte Struktur noch einmal im Detail zu betrachten. Dazu wird in der folgenden Abbildung der mittlere Bereich der Struktur vergrößert gezeigt. Ohne Metall-Ionen können die Terpyridin-Einheiten seitlich aus dem Aggregat herauszeigen und sich zu π - π -Stapeln anordnen (rot

eingerahmt). Wird nun ein Metallion hinzugegeben, erfolgt eine Dimerisierung. Dabei ordnet sich das zweite Terpyridin gedreht an, wie in der folgenden Abbildung gezeigt (rechts).

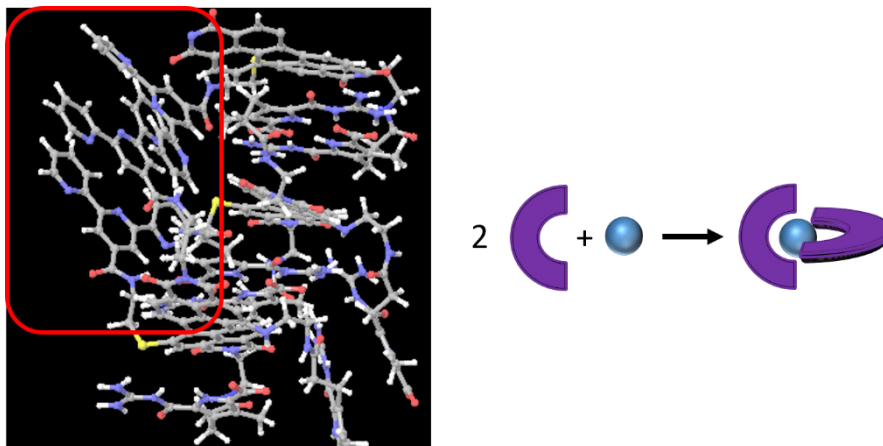


Abbildung 3.77: π - π -Stapelung der Terpyridineinheiten in einem Tetramer bestehend aus **100_ZW** (links), räumliche Änderung der Anordnung der Terpyridineinheiten (rechts).

Anhand der Abbildung kann man erkennen, dass eine Komplexbildung mit einem im Stapel benachbartem Molekül geometrisch nicht möglich ist, ohne den Stapel zu zerstören. Dies wäre eine mögliche Erklärung, warum keine netzwerkartigen Strukturen mehr zu erkennen sind, sondern nur undefinierte Aggregate. Eine weitere Möglichkeit ist die Koordination mit einem benachbarten Stapel. Aufgrund der Flexibilität der Linker könnte nun jede Terpyridineinheit eines Moleküls in dem Stapel mit einem benachbarten Stapel wechselwirken. Im einfachsten Fall würde ein dimerer Strang auftreten, wie er in Abbildung 3.78 a) schematisch gezeigt ist. Hierbei wären wohl definierte Aggregate zu beobachten. Da dies aber nicht der Fall ist, wie anhand der AFM- und TEM-Messungen zu sehen ist, scheint diese Art der Aggregation nicht die hauptsächlich vorherrschende Form zu sein.

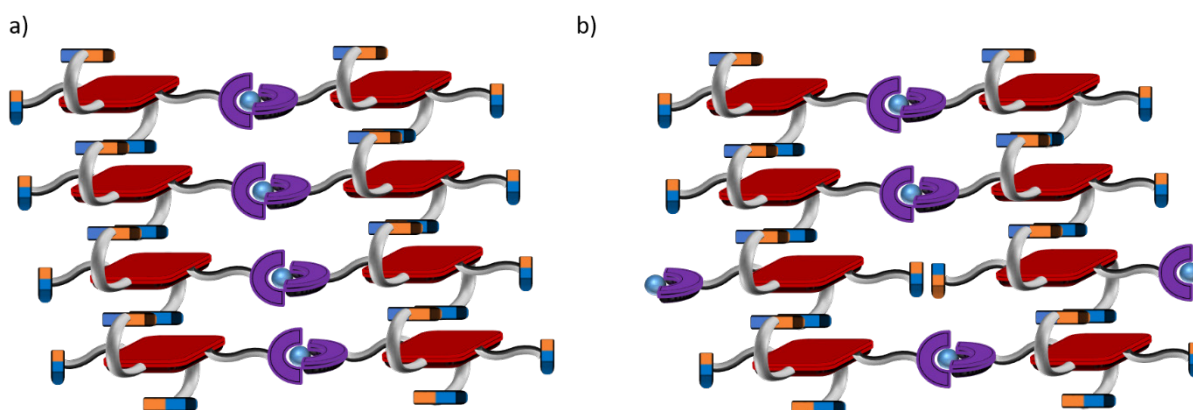


Abbildung 3.78: Schematische Darstellung der Eisenionenkomplexierung anhand von zwei Strängen je vier Molekülen **100_ZW**.

Schon die Drehung eines Moleküls, wie in b) gezeigt, liefert deutlich komplexere Aggregate. Es ergeben sich dann unzählige Möglichkeiten der Anordnung. Sehr große und undefinierte Aggregate ohne

Feinstruktur, wie sie in Abbildung 3.76 gezeigt sind, wären somit auch anhand dieses Modells erklärbar.

Zur Überprüfung, ob die Metallaggregate auch wieder zurückgeschaltet werden können, wurden weitere UV/Vis-Messungen durchgeführt. Zu einer 50 μM Lösung des mit Eisenionen komplexierten Aggregates in DMSO wurden 10 Äq. HEDTA*Na₃ gelöst in Wasser gegeben und die erhaltene Lösung für ca. zwei Stunden bei 60 °C erhitzt. Es wurde vorher und nachher ein UV/Vis-Spektrum gemessen, wobei der Fokus auf der charakteristischen Charge-Transferbande bei 576 nm lag. Die beiden Spektren sind in Abbildung 3.79 dargestellt.

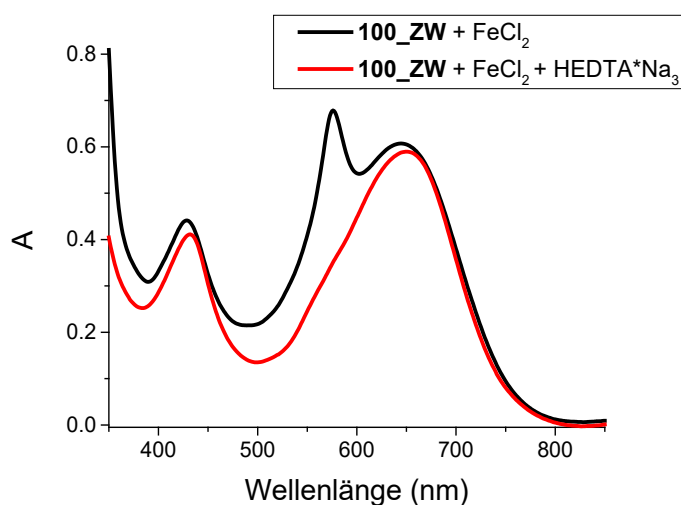


Abbildung 3.79: Die UV-Spektren zeigen die Dekomplexierung des **100_ZW**-Fe-Komplexes mithilfe von HEDTA*Na₃ in DMSO.

Wie eindeutig zu sehen ist, verschwindet die Charge-Transferbande bei 576 nm. Dies bedeutet, dass der Tpy-Fe-Komplex zerstört wurde. Somit konnte gezeigt werden, dass in diesem Fall die Eisenionenkomplexierung ein reversiblerer Prozess ist, der sich gezielt schalten lässt.

3.7.1.2 Zusammenfassung: Aggregation 100 in DMSO

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Molekül **100** im zwitterionischen Zustand wohl definierte netzwerkartige Strukturen ausbildete, wie z. B. die AFM-Messungen gezeigt haben. Aufgrund von theoretischen Berechnungen lag nahe, dass die einzelnen Stränge hierbei aus π - π -Stapeln bestanden, in denen zwitterionische Dimere mit den PBI-Grundgerüsten alternierend angeordnet waren. Diese bildeten im untersuchten Konzentrationsbereich in der Höhe gesehen eine Monolage aus. Die Breite hingegen musste aus mehreren Lagen bestehen. Aufgrund des geringen Kontrastes bei den TEM-Aufnahmen konnte hierüber aber keine Auskunft gegeben werden. Die Strukturen ließen sich, wie es zu erwarten war, durch Zugabe von Säure und Base schalten. Ein besonderes Merkmal war, dass die Strukturen in Abhängigkeit von der Konzentration Fluoreszenz zeigten. Bei Zugabe von Fe²⁺-Ionen wurden deutlich komplexere Aggregate gebildet, die keine erkennbare Feinstruktur mehr zeigten.

Anhand von modellhaften Schemata war dies aber gut zu erklären. Mittels UV/Vis-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass auch die Bildung der Tpy-Fe-Komplexe ein reversibler Prozess war ist.

3.7.2 Aggregationsverhalten des Zielmoleküls 106

3.7.2.1 Aggregationsverhalten in organischen Lösungsmitteln

Im folgenden Abschnitt wird die Aggregation des Zielmoleküls **106** in DMSO beschrieben. Die Ergebnisse lassen sich aufgrund des gleichen Lösungsmittels gut mit den bisherigen Untersuchungen von **100** vergleichen.

3.7.2.1.1 Aggregationsverhalten des Systems 106 als TFA-Salz mit und ohne Eisen

Ein genereller Unterschied zu Molekül **100** ist, dass nun zwei Terpyridineinheiten im Molekül vorhanden sind und so auch schon das TFA-Salz nach Zugabe von Metallionen mehrdimensionale Aggregate bilden kann.

Vergleichende AFM-Messungen einer Probe mit und ohne FeCl_2 sind in Abbildung 3.80 gezeigt. Beide Proben wurden in DMSO angesetzt und mittels Spincoating auf eine Mica-Oberfläche aufgebracht.

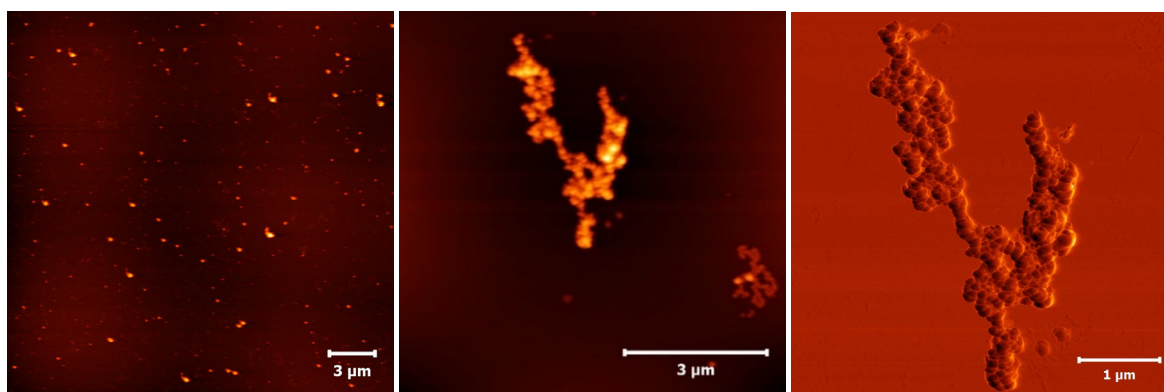


Abbildung 3.80: AFM Bilder: TFA-Salz von Molekül **106**; $c = 1 \text{ mM}$ in DMSO -Höhenbild- (links), TFA-Salz + 1.1 Äq. FeCl_2 $c = 25 \text{ µM}$ -Höhenbild (Mitte), -Phasenbild vergrößert-(rechts).

In der Abbildung links ist eine Aufnahme des TFA-Salzes von Molekül **106** bei der Konzentration von 1 mM gezeigt. Zu sehen sind hier kleine Aggregate, die aber eine Höhe von bis zu 100 nm aufweisen. Diese können aufgrund von π - π -Stapelwechselwirkungen oder Kation- π -Wechselwirkungen gebildet werden. Auf dem mittleren Bild ist das TFA-Salz mit 1.1 Äq. FeCl_2 bei einer Konzentration von 25 µM gezeigt. Hier konnte nicht dieselbe Konzentration gewählt werden, da die mit Eisen versetzte Probe die Oberfläche bei hohen Konzentrationen vollständig bedeckt und keine detaillierten Strukturen mehr zu erkennen sind. In diesem Fall bilden sich Aggregate mit einer breiten Höhenverteilung von 4 - 80 nm. Im Phasenbild (rechts) sieht es so aus, als ob sie aus kleineren zusammengelagerten Aggregaten bestehen. Dabei kann es sich aber nicht nur um intramolekulare Dimere handeln, sondern auch um deutlich ausgedehntere Aggregate, da intramolekulare Dimere deutlich kleiner sein sollten, wie die

berechnete Struktur der nächsten Abbildung zeigt.¹ Hier zeigen sich Abmessungen von bis zu 2.3 nm. Als Möglichkeit, größere Aggregate zu bilden, wäre noch ein über π - π -Stapelwechselwirkungen verknüpftes Dimer denkbar, sodass die Aggregate dann in der Größenordnung von 3.5 nm lägen (rechts gezeigt). Beide Aggregate scheinen auf dem ersten Blick geometrisch möglich zu sein, allerdings lassen die AFM-Aufnahmen darauf schließen, dass diese nicht die hauptsächlich vorherrschenden Spezies sind.

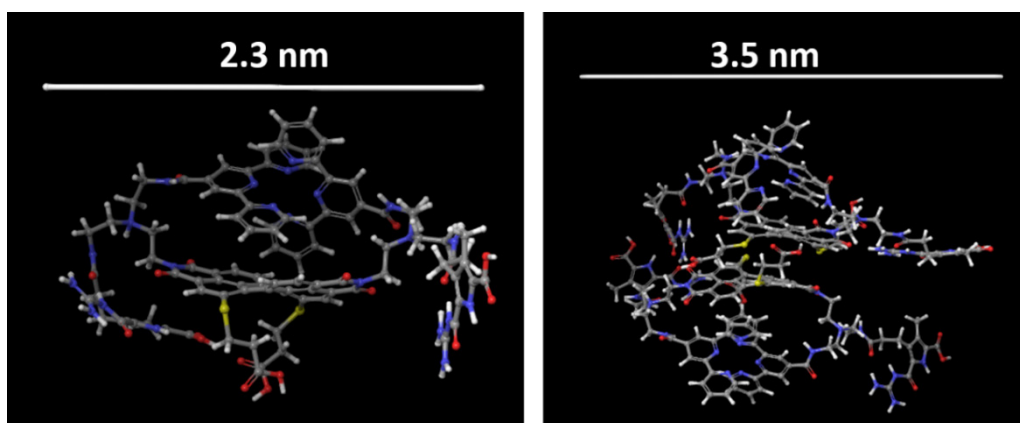


Abbildung 3.81: Molekülstruktur eines intramolekularen **106**-Fe-Komplexes (links), π - π -Stapel bestehend aus zwei intramolekularen **106**-Fe-Komplexen (rechts).

Auf der rechten AFM-Aufnahme sind auch annähernd lineare Abschnitte zu erkennen. Dass die Höhe deutlich schwankt, lässt darauf schließen, dass sich keine einheitlich geordneten Strukturen wie bei der zwitterionischen Dimerisierung bilden. Durch die Einbeziehung intermolekularer Metall-Komplexe, wie in Abbildung 3.82 gezeigt, sind aber auch ausgedehnte Aggregate möglich.

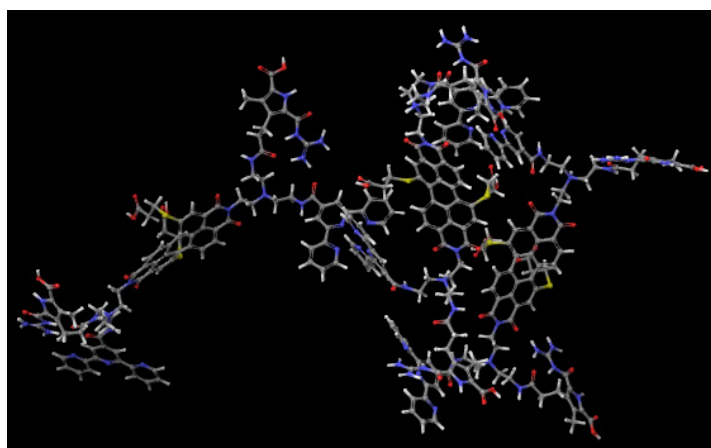


Abbildung 3.82: Molekülstruktur bestehend aus drei Molekülen **106**, die intermolekulare Fe-Komplexe ausgebildet haben.

Diese müssen nicht zwingend linear angeordnet sein, sondern können aufgrund der Linkerlänge auch

¹ Mit MacroModel gerechnete Strukturen. Der Terpyridin-Metall-Komplex wurde vorab optimiert, in die entsprechenden Aggregate eingebaut, die Koordinaten für die weiteren Berechnungen eingefroren und das Metall entfernt. Die Strukturen wurden minimiert und anschließend eine Konformationssuche durchgeführt. Es wurde das MM-GBSA-Modell für Wasser verwendet.

teilweise gefaltet oder anders angeordnet sein, wie sich bereits bei dem gerechneten Trimer im rechten Bildbereich andeutet. Daher konnten mittels AFM-Messung auch keine wohlgeordneten Strukturen beobachtet werden.

In der Literatur finden sich als vergleichbare Moleküle mit zwei Terpyridineinheiten an einem PBI-Kern lediglich Beispiele mit rigidem Linker. Beispielhaft sei hier auf die Arbeiten von *Stepanenko et al.* verwiesen, die 2009 zeigen konnten, dass sich in deren Fall mittels Terpyridin-Zinkkoordination lineare Aggregate ausbildeten, die aus Monolagen bestanden.^[82] Aufgrund der hier verwendeten flexiblen Linker ergeben sich aber deutlich vielfältigere Anordnungsmöglichkeiten.

3.7.2.1.2 Aggregationsverhalten des Zwitterions 106 ohne Eisen in DMSO

Da in dem hergestellten Molekül **106** auch zwei zwitterionische Einheiten vorhanden sind, sollte es in der Lage sein, allein über diese lineare Aggregate auszubilden. Um zu überprüfen, was für Aggregate sich bilden, wurden AFM-Messungen bei unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.83 gezeigt. Hier sind die Höhenaufnahmen bei den Konzentrationen 125 μM , 250 μM und 1 mM gezeigt. Auf allen drei Abbildungen sind netzwerkartige Strukturen zu erkennen. Bei der höchsten Konzentration von 1 mM ist die Oberfläche bedeckt, sodass sich die Höhe nicht fehlerfrei bestimmen lässt. Es scheint aber, dass die Höhe der Strukturen mit steigender Konzentration zunimmt. Bei einer Konzentration von 125 μM wird eine Höhenverteilung im Bereich von 1.0 – 4.5 nm erhalten.

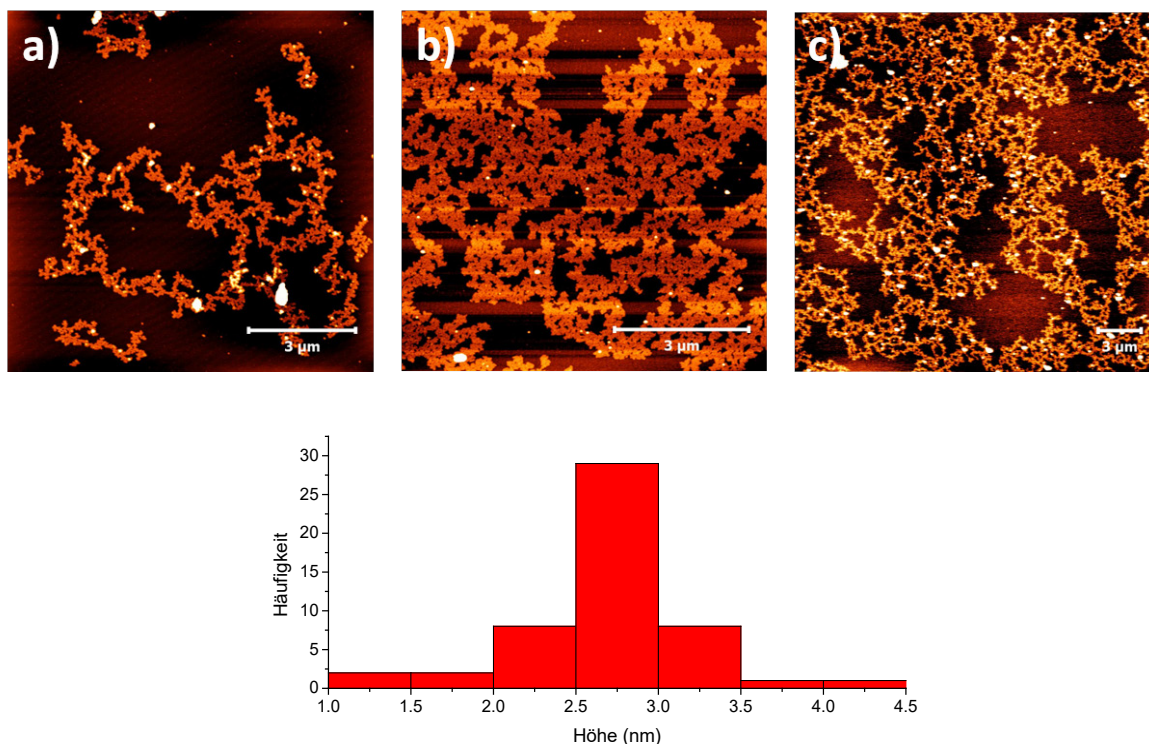


Abbildung 3.83: AFM-Bilder der zwitterionischen Spezies **106**, spincoated auf eine Mica-Oberfläche a) $c = 125 \mu\text{M}$ b) $c = 250 \mu\text{M}$, c) $c = 1 \text{ mM}$ und statistische Auswertung bei $c = 125 \mu\text{M}$.

Mit Abstand die meisten Aggregate besitzen eine Höhe im Bereich von 2.5 – 3 nm. Damit sind sie etwas höher als die netzwerkartigen Strukturen des Zwitterions **100**, die eine mittlere Höhe von 2.11 nm aufwiesen. Im direkten Vergleich zu der Eisenionenkomplexierung werden hier aber wieder wohldefinierte Strukturen erhalten. Dies bedeutet, dass eine spezifische geordnete Aggregation stattfinden muss, da sonst auch hier deutlich unterschiedliche Höhen messbar sein müssten. Um einen Einblick in die möglichen gebildeten Aggregate zu erhalten, wurden auch hier Konformationsanalysen mit kleinen Moleküleinheiten durchgeführt. Diese Einheiten wurden vergleichend zu Molekül **100** angeordnet und ihre Energien miteinander verglichen.

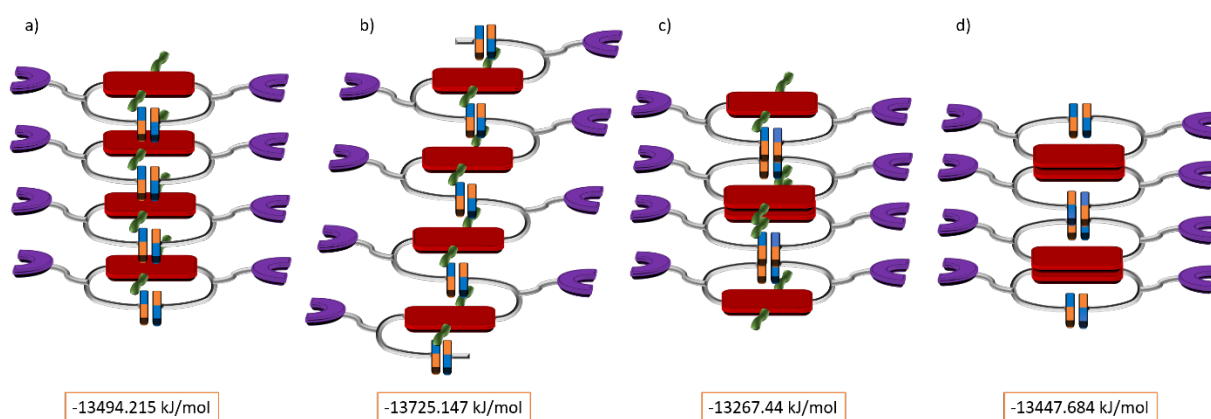


Abbildung 3.84: Schematische Darstellung der möglichen Aggregate, bestehend aus vier Molekülen **106** sowie deren berechnete Energie in kJ/mol.

Abbildung 3.84 zeigt eine schematisch dargestellte Auswahl an vier möglichen Aggregaten, deren Energien durch MM-Berechnungen erhalten wurden (die gerechneten Strukturen sind im Anhang angefügt). In diesem Fall befinden sich beide eingebrachten Bindungsstellen an den Imid-Positionen, sodass die Bildung von Aggregaten nur über die Imid-Positionen oder über den Kern selber durch die Ausbildung von π - π -Stapeln erfolgen kann. Letztgenanntes müsste im Vergleich zum ersten Molekül etwas begünstigt sein, da die Substituenten in den Bay-Positionen sterisch weniger anspruchsvoll sind. Auch hier wird bei der schematischen Darstellung des Grundgerüsts insofern vereinfacht, als dass es planar dargestellt wird. In a) ist ein System gezeigt, in dem die Moleküle in z-Richtung gestapelt sind, dabei liegt immer ein zwitterionisches Dimer zwischen den PBI-Grundgerüsten, sodass sich eine alternierende Anordnung ergibt. Eine Besonderheit im Vergleich zu den im vorherigen Teil beschriebenen Aggregaten ergibt sich durch die Terpyridineinheit, die am gleichen Linker hängt. Durch die gepaarten zwitterionischen Dimere ergibt sich eine Anordnung der Terpyridineinheiten, die seitlich wegzeigen. Durch diese Anordnung können sie sich teilweise mit Terpyridineinheiten des gleichen Stranges stapeln, wodurch diese Anordnung prinzipiell begünstigt wird. Dies gilt auch für die folgenden Aggregate. Die berechnete Energie liegt hier bei einem Wert von -13494.215 kJ/mol und ist damit die Zweitgünstigste der berechneten Systeme. Die günstigste Energie mit -13725.147 kJ/mol besitzt

Aggregat b). Hier erfolgt die Anordnung ähnlich wie in a) über ein alternierendes Stapel-Muster aus gepaartem Zwitterion und PBI-Grundgerüst. Der Unterschied besteht auch hier darin, dass die Zwitterionenpaare intermolekular gebildet werden und sich dadurch etwas flexiblere Systeme ausbilden als in a), die energetisch günstiger sind. Auch bei diesen Berechnungen wurde, wie bei den Berechnungen für das Zielmolekül **100**, die Energie einer gepaarten Maskierungseinheit vom Ergebnis abgezogen, sodass die Anzahl an verwendeten Atomen für die Berechnungen wieder gleich war. Dieses Resultat ist identisch mit den Berechnungen für das Zielmolekül **100**. Die in c) und d) gezeigten Aggregate gehören formal wieder zusammen und bestehen aus einem alternierend aufgebauten Stapel aus jeweils zwei zwitterionischen Dimeren und zwei PBI-Grundgerüst-Stapeln. Aufgrund der gewählten Limitierung auf vier Moleküle kann nicht beides in einem Modell dargestellt werden. Die tatsächliche Energie liegt also vermutlich wieder zwischen den beiden berechneten Energien von -13267.44 kJ/mol und -13447.684 kJ/mol. Damit weisen sie von den berechneten Aggregaten die höchste Energie auf. Als Fazit lässt sich auch hier festhalten, dass von den berechneten Aggregaten diejenigen die geringste Energie aufweisen, in denen ein alternierender Stapel, bestehend aus intermolekular gepaarten Zwitterionen und PBI-Grundgerüsten, vorliegt. Im Hinblick auf die Deutung der gemessenen AFM-Bilder wird in der folgenden Abbildung die günstigste Struktur im Detail gezeigt.

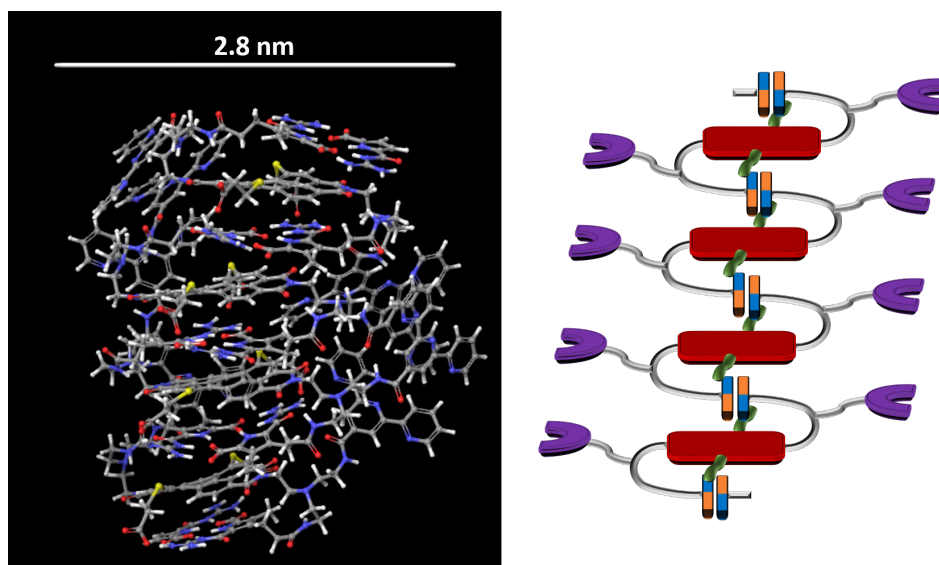


Abbildung 3.85: Energetisch günstigste Molekülstruktur eines Aggregates bestehend aus vier Molekülen **106** (links) sowie deren schematische Darstellung (rechts).

Durch die zur Seite vorstehenden Terpyridineinheiten und die längeren Linker ergibt sich für diesen Fall eine geringfügig größere Breite der Aggregate von rund 2.8 nm. Dieser Wert ist etwas höher als die während der AFM-Messung bestimmten Höhe von 2.2-2.7 nm, liegt aber trotzdem in der gleichen Größenordnung. Da hier ja nur eine energetisch günstige, aber auch statische Konformation betrachtet wurde, wurde noch eine MD-Simulation mit einem Hexamer durchgeführt, welches wie bei der MD-Simulation für Molekül **100** beschrieben, aus zwei Tetrameren des Schemas b) zusammengesetzt

wurde. Für die Rechnung wurde das MM-GBSA-Modell für DMSO bei einer Temperatur von 300 und 373 K zugrunde gelegt. Dabei wurde die höhere Temperatur gewählt, um Informationen über die Stabilität des Aggregates zu erlangen und die niedrigere, um statistische Distanzen bestimmen zu können. Auch bei 373 K blieb das Aggregat noch stabil und veränderte sich nur minimal. Um die Breite des Stranges an unterschiedlichen Stellen in Bewegung bestimmen zu können, wurde über die Zeit hinweg die Distanz von je zwei im Strang gegenüberliegenden Terpyridin-H-Atomen bei 300 K bestimmt. Dies wurde mit allen vier mittleren Molekülen durchgeführt, da diese den Aufbau im Strang am besten repräsentieren. Die Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung dargestellt. Dabei sind die unterschiedlichen Distanzen (Distanz 1-4) unterschiedlich farbig markiert.

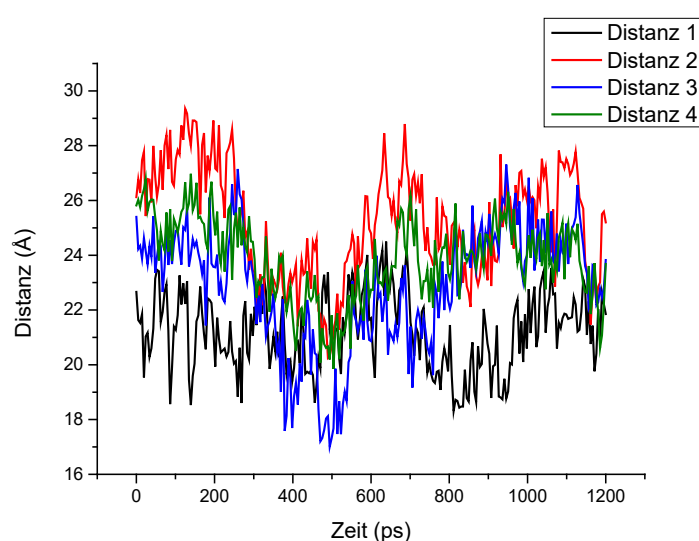


Abbildung 3.86: Distanz zweier gegenüberliegender Terpyridin-H-Signale der mittleren vier Aggregate bei 300 K in DMSO.

Die gemessenen Distanzen liegen im Bereich zwischen 1.7 und 2.9 nm. Dieser Bereich stimmt nun sehr gut mit den gemessenen Höhen im AFM-Experiment überein, die ihr Maximum im Bereich von 2.5 – 3 nm hatten. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Aggregate hier ähnlich wie für Molekül **100** gezeigt angeordnet sind. Diese Anordnung würde aber - wie eingangs beschrieben - nur zu linearen Aggregaten führen, da keine dritte zwitterionische Einheit vorhanden ist. Die beobachteten Netzwerke können aber auch hier durch die Anlagerung mehrerer durch π - π -Stapelung erzeugter Stränge nebeneinander entstehen. Da TEM-Aufnahmen einen genaueren Aufschluss hierüber liefern könnten, wurden diese mit dem vorhandenen System durchgeführt. Abbildung 3.87 zeigt eine Aufnahme bei einer Konzentration von 250 μ M in DMSO, die gewählt wurde, da bei den AFM-Aufnahmen ab dieser isolierte netzwerkartige Strukturen erkennbar waren.

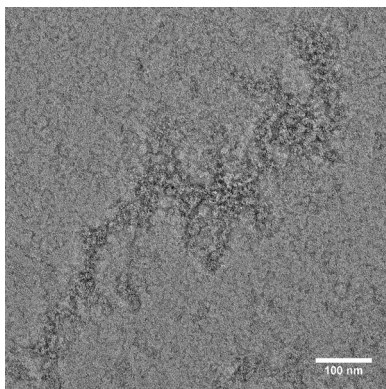


Abbildung 3.87: TEM-Aufnahme von **106_ZW** bei $c = 250 \mu\text{M}$ (DMSO).

Allerdings ist eine Feinstruktur, ähnlich wie in den gezeigten AFM-Bildern, hier nicht zu erkennen. Es können lediglich ausgedehnte netzwerkartige Strukturen im Größenbereich von mehreren 100 nm Ausdehnung erkannt werden. Somit können keine exakten Aussagen über die vorhandenen Breiten der Aggregate getroffen werden. Die Aggregate sind aber auf jeden Fall breit genug, dass mehrere Stränge nebeneinander vorliegen können und sie so den Eindruck einer netzwerkartigen Struktur vermitteln können.

Schaltbarkeit der Strukturen von Molekül 106 durch Zugabe von Säure und Base

Da auch in diesem System die Bildung von Netzwerken unter maßgeblicher Beteiligung der zwitterionischen Bindungsmotive stattfindet, sollten auch diese Strukturen mittels Säure- und Basezugabe schaltbar sein. Dies wurde mittels AFM-Aufnahmen überprüft. Dazu wurde von der in DMSO mit einer Konzentration von $250 \mu\text{M}$ vorliegenden zwitterionischen Spezies ausgegangen und jeweils 30 Äq. Säure oder Base hinzugegeben. Da selbst bei einer Konzentration von $125 \mu\text{M}$ noch netzwerkartige Strukturen beobachtet werden konnten, kann ein Verdünnungseffekt durch die Zugabe von Säure beziehungsweise Base vernachlässigt werden. Als Säure wurde Trifluoressigsäure (TFA) und als Base Triethylamin (TEA), jeweils verdünnt mit DMSO, verwendet. Eine Übersicht der erhaltenen Aufnahmen ist in der folgenden Abbildung abgebildet.

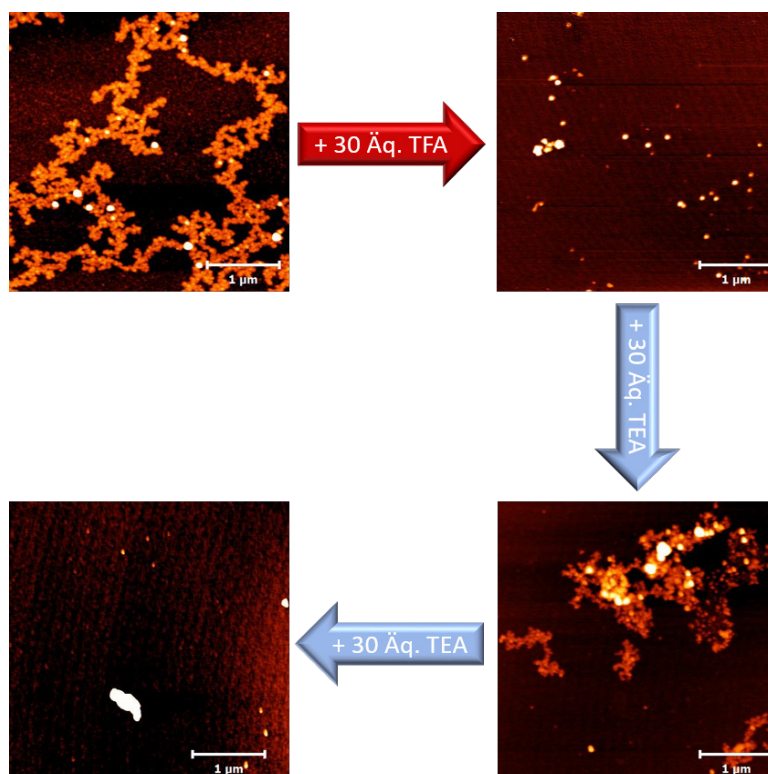


Abbildung 3.88: AFM-Aufnahmen der Säure-Base-Schaltbarkeit von Molekül **106** in DMSO spincoated auf eine Mica-Oberfläche. Säure: Trifluoressigsäure (TFA), Base: Triethylamin (TEA).

Die zu Beginn vorhandenen Netzwerke lösen sich nach Zugabe von 30 Åq. TFA auf und es bleiben nur kleinere Partikel zurück. Nach anschließender Zugabe von 30 Åq. TEA sollten sich die Netzwerke wieder bilden. Zu sehen sind allerdings nur kleinere netzwerkartige Fragmente. Es kann zum einen sein, dass noch mehr Zeit für die Regenerierung der größeren Netzwerke benötigt wird, und zum anderen, dass die bei der Neutralisation entstehenden Salze die Bildung stören. Die erhaltenen kleineren Netzwerke lassen sich durch Zugabe von TEA wieder zerstören, sodass nur noch kleine Partikel zurückbleiben (unten links). Somit konnte auch die pH-Schaltbarkeit dieses Systems mittels AFM gezeigt werden. Dies kann ebenfalls als Beweis gewertet werden, dass an der Bildung der netzwerkartigen Strukturen zwitterionische Wechselwirkungen beteiligt sind, die durch Änderung des pH-Wertes beeinflusst werden können.

3.7.2.2 Aggregationsverhalten des Zwitterions 106 mit Eisenionen in DMSO

Im folgenden Abschnitt wird die Aggregation der zwitterionischen Spezies nach Zugabe von FeCl_2 in DMSO-d_6 beschrieben. Zu Beginn wurde eine ^1H -NMR-Titration durchgeführt. Dazu wurde das Zwitterion in DMSO-d_6 gelöst vorgelegt und anschließend FeCl_2 , ebenfalls gelöst in DMSO-d_6 , zutitriert. Die erhaltene Lösung wurde jeweils über Nacht stehen gelassen, damit sich ein Gleichgewicht einstellen konnte. In der folgenden Abbildung ist die Änderung des ^1H -NMR-Spektrums gezeigt.

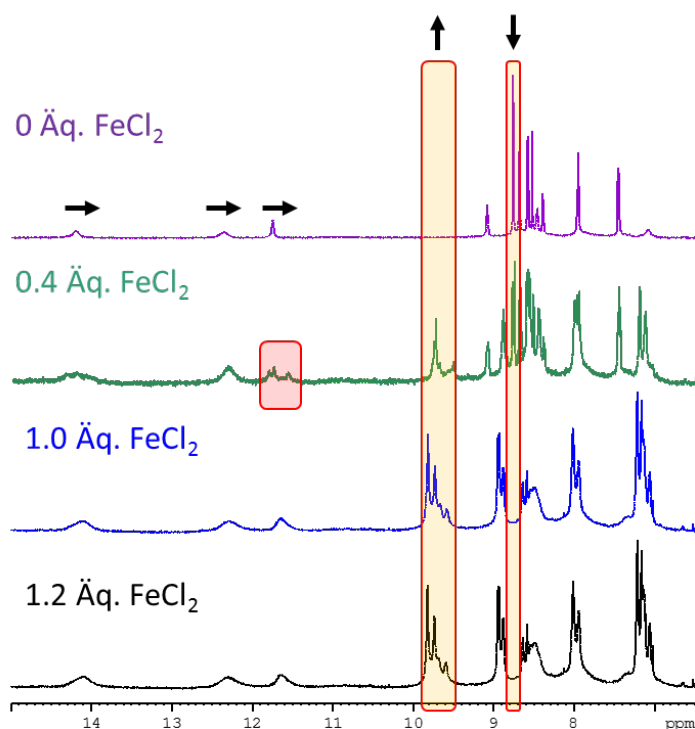


Abbildung 3.89: ^1H -NMR-Titration von **106_ZW** mit FeCl_2 in DMSO-d_6 zur Bestätigung der Komplexstöchiometrie von 1:1 zwischen **106_ZW** und FeCl_2 .

Die FeCl_2 -Titration liefert mehrere Erkenntnisse. Zum einen bestätigt sie die literaturbekannte Komplexstöchiometrie von 2:1, da nach der Zugabe von 1 Äquivalent FeCl_2 keine Änderung mehr zu beobachten ist. Die Signale werden breiter, was für eine größere Aggregation spricht oder für eine Störung durch den paramagnetischen Tpy-Fe-Komplex. Es sind wie bei Molekül **100** Änderungen bei der Lage der Terpyridinsignale zu beobachten, die für eine Komplexierung sprechen. Eine besonders signifikante Änderung ist in der Abbildung gelb hinterlegt mit rotem Rand dargestellt. Ein weiterer wichtiger Punkt ist, dass die Anzahl der Signalsätze zunimmt, so sind im Bereich von 7 – 7.5 ppm sowie im Bereich von 9.5 – 10 ppm jeweils mindestens drei Signale zu erkennen. Diese werden nicht vollständig getrennt aufgelöst, sodass eine Integration nicht möglich ist. Das spricht aber dafür, dass nicht jeder Terpyridin-Metallkomplex identisch ist. Vermutlich sind sie räumlich etwas unterschiedlich angeordnet und weisen so eine unterschiedliche chemische Verschiebung auf. Ein weiteres interessantes Phänomen ist zu beobachten, wenn die Guanidin-Signale im Bereich von 11.4 – 14.4 ppm betrachtet werden. Zum einen ist eine Hochfeld-Verschiebung von 0.06 – 0.12 ppm zu beobachten (mit schwarzen Pfeilen markiert) und zum anderen spaltet sich das Signal bei 11.76 ppm bei der Zugabe von 0.4 Äq. FeCl_2 in drei Signale auf (rot umrandet und rot unterlegt dargestellt). Daraus ist zu schließen, dass ein Teil der Moleküle noch komplett unkomplexiert, ein zweiter Teil nicht vollständig komplexiert und ein dritter Teil vollständig komplexiert vorliegt. Die Signale für die einzelnen Spezies werden separat aufgelöst, da Tpy-Fe-Komplexe kinetisch sehr stabil sind und der Prozess bezogen auf die ^1H -NMR-Zeitskala langsam ist (siehe auch Tabelle 1). Da es sich hier um Signale der Guanidingruppe

handelt, ist dies ein eindeutiger Hinweis, dass die Metallkoordination die Aggregation der Zwitterionen beeinflusst, aber nicht so drastisch, dass keine Dimere mehr vorliegen, da sonst eine deutlichere Signalverschiebung stattfinden müsste.

Um Informationen über die Größe dieser Aggregate in Lösung zu erhalten, können z. B. DLS-Messungen oder DOSY-Experimente durchgeführt werden. Da DLS-Messungen aufgrund der intensiven Eigenfärbung der Probe mit dem vorhandenen Gerät nicht durchgeführt werden konnten, wird im Folgenden nur auf DOSY-Experimente eingegangen.

Dazu wurde vergleichend eine Messung des TFA-Salzes, des Zwitterions und des Zwitterions + FeCl₂ in DMSO bei einer Konzentration von ca. 6 mM durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Kurzform in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4: Vergleichendes DOSY-Experiment in DMSO-d₆.

	106_TFA	106_Zw	106_Zw + FeCl ₂
D (s/m ²)	7,99E-11	8,27E-11	5,10E-11
r (hydrodyn.)	1.37 nm	1.32 nm	2.15 nm
d (hydrodyn.)	2.74 nm	2.62 nm	4.3 nm

Es fällt direkt auf, dass die Größen der Aggregate, egal ob TFA-Salz oder zwitterionische Form, die annähernd gleiche Größe aufweisen mit 2.6 bzw. 2.7 nm. Diese Größen können gut mit der gerechneten Größe eines Monomers korreliert werden (siehe folgende Abbildung).

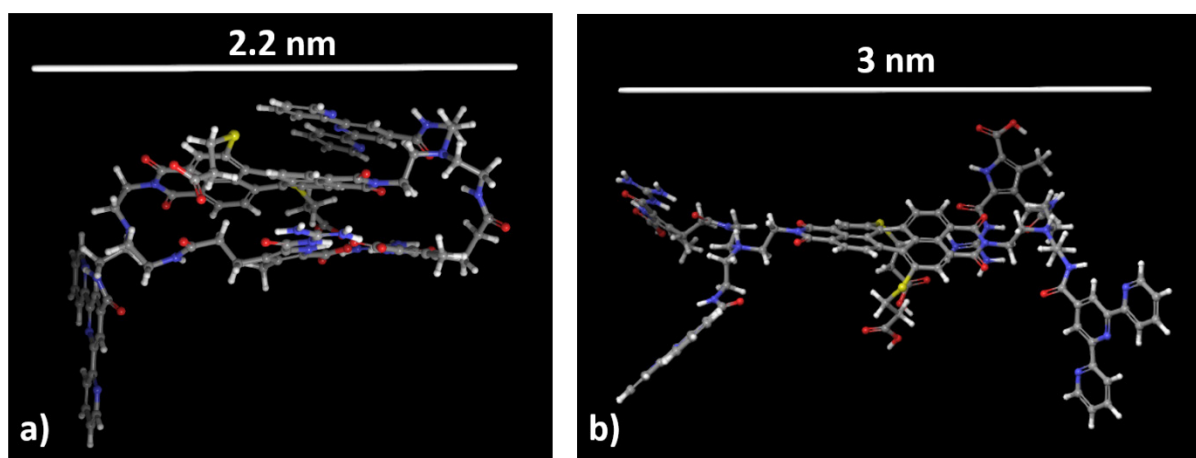


Abbildung 3.90: Optimierte Molekülstrukturen: a) intramolekulares Dimer **106_ZW**; b) **106_TFA**.

Nach Eisenzugabe steigt der gemessene hydrodynamische Radius auf 4.3 nm an. Dies spricht für die Bildung eines Dimeren oder Oligomeren. Darauf wird an späterer Stelle noch einmal verwiesen.

Nichtsdestotrotz sollten die tatsächlichen Strukturen des Zwitterions mit und ohne Eisenionen deutlich größer sein als die bestimmten Werte, wie es z. B. in den AFM-Bildern zu erkennen ist. Ein Problem hierbei könnte sein, dass die Signale von größeren Aggregaten immer breiter werden und irgendwann nicht mehr zu erkennen sind. Die scharfen Signale, die betrachtet werden, gehören dann meist zu Monomeren oder auch Dimeren, zu denen die ermittelte Größenordnung passt.

AFM-Messungen der Eisenkomplexe

Um weiteren Einblick in die gebildeten Aggregate zu erhalten, wurden AFM-Messungen durchgeführt. Dafür wurden die Lösungen der entsprechenden Konzentration auf einer Mica-Oberfläche mittels Spincoating aufgebracht und anschließend direkt vermessen. Das Ergebnis bei einer Konzentration von 250 μM ist in Abbildung 3.91 gezeigt.

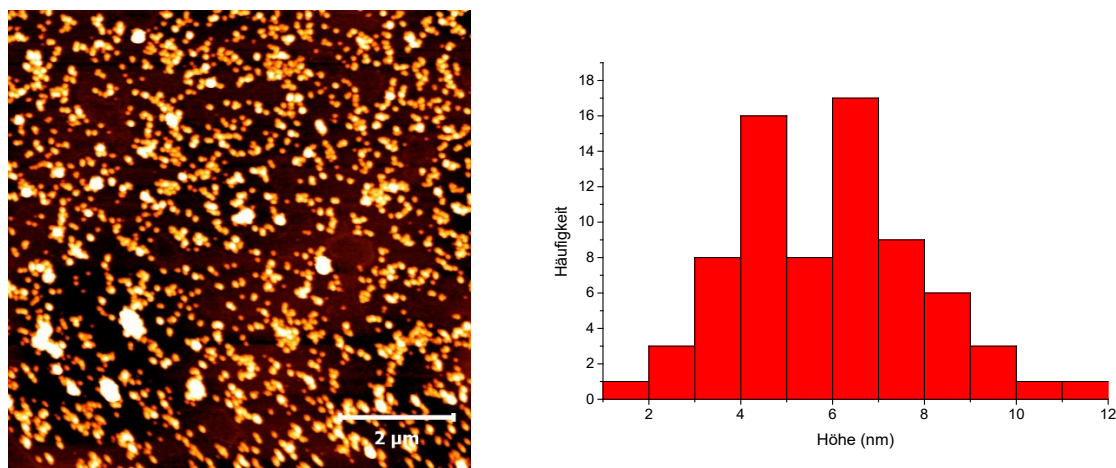


Abbildung 3.91: Höhenprofil einer AFM-Messung von **106_ZW** + FeCl_2 bei $c = 250 \mu\text{M}$ (DMSO). Das Histogramm bezieht sich auf 73 gemessene Höhen.

Wie in der Abbildung 3.91 zu erkennen ist, befinden sich unzählige sphärische Partikel auf der Oberfläche. Wie im Histogramm zu erkennen ist, liegt eine breite Höhenverteilung vor. Diese reicht von ca. 2 bis 12 nm, wobei der größte Anteil der Partikel eine Höhe von 5 bis 7 nm besitzt.

Bei der Betrachtung der Höhe steht schon fest, dass diese Aggregate aus mehreren Lagen Molekülen bestehen müssen. Eine interessante Frage ist, warum sich sphärische Partikel und keine netzwerkartigen Strukturen ausbilden oder, wie bei Molekül **100** gezeigt, eher undefinierte große Aggregate. Auch hier wurde mittels Berechnungen versucht, eine Erklärung zu finden.

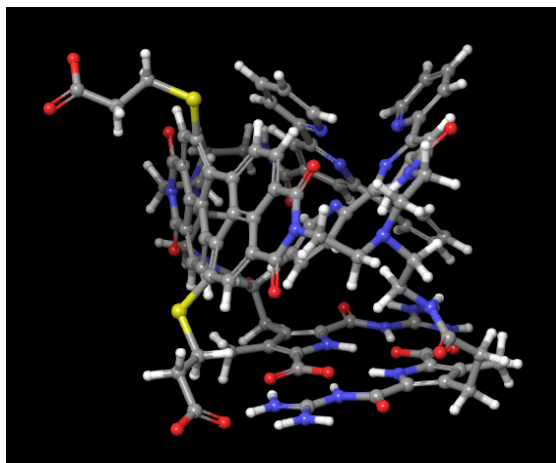


Abbildung 3.92: Optimierte Molekülstruktur von **106_ZW** + FeCl₂. Beide Dimere wurden hier intramolekular gebildet.

In Abbildung 3.92 ist das kleinstmöglich denkbare Aggregat gezeigt, in dem sowohl die zwitterionische Dimerisierung als auch die Terpyridin-Eisenkomplexbildung intramolekular erfolgt ist. Wie gut zu erkennen ist, ist die Ausbildung eines solchen Aggregates geometrisch durchaus möglich. Bei dieser Anordnung bildet sich ein annähernd sphärisches Aggregat, allerdings mit einem Durchmesser von ca. 2 nm. Wie in der Statistik zum AFM-Bild zu sehen ist, sind diese Partikel auch vorhanden, die Mehrzahl ist allerdings deutlich größer. Schaut man sich die modellierte Struktur noch einmal etwas genauer an, fällt auf, dass sich in dieser Anordnung das zwitterionische Dimer nicht mehr mit dem PBI-Kern des gleichen Moleküls stapeln kann. Zusätzlich erinnert das Aggregat in dieser Ansicht an einen Viertelkreis. Werden die bisherigen Überlegungen zur Aggregation miteinbezogen, so ließen sich vier bis fünf dieser vororganisierten Moleküle zu einem größeren sphärischen Aggregat zusammenlagern. In diesem wäre dann jeweils ein zwitterionisches Dimer auf einen PBI-Kern gestapelt. Ein solches Aggregat würde die unpolaren Kontaktflächen zum polaren Lösungsmittel vergleichsweise klein halten und nach außen hin durch die Säure-Gruppen der Thioether und die geladenen Metallkomplexe, die nach außen zeigen, relativ polar sein. Ein solches Aggregat wurde modelliert und einer Konformationssuche unterzogen, um die Energie zu minimieren. Dafür wurden die Koordinaten der Tpy-Metall-Komplexe eingefroren und die zwitterionischen Dimere durch Längenbegrenzungen zusammengehalten, die ansonsten durch die Säuregruppen der Thioether gestört würden.

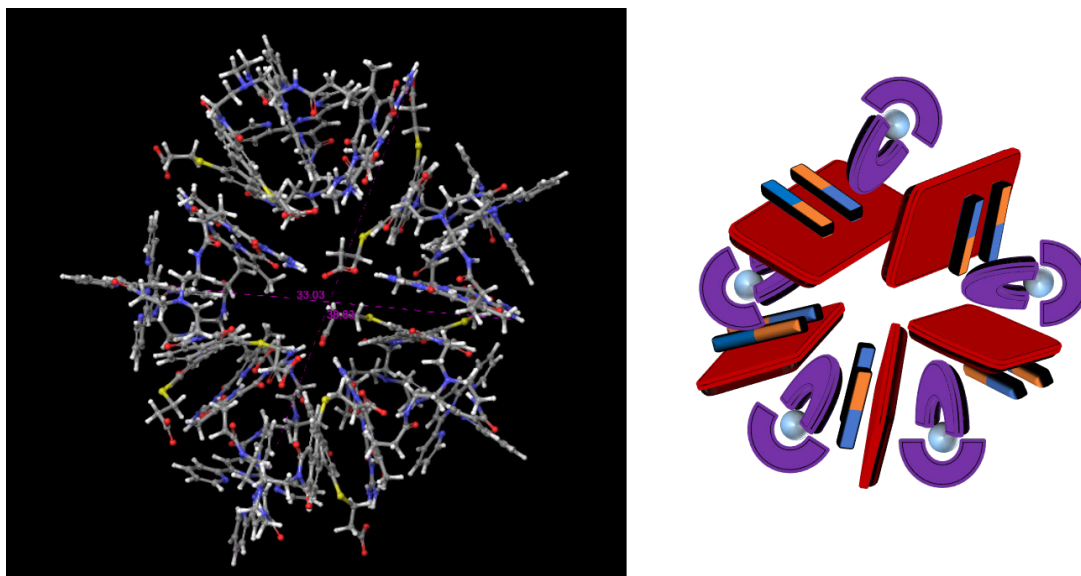


Abbildung 3.93: Optimierte Struktur (links), schematische Darstellung (rechts), einer möglichen sphärischen Anordnung von fünf Molekülen **106_ZW** + FeCl₂.

In Abbildung 3.93 ist links die optimierte Struktur gezeigt und rechts zur besseren Übersicht eine schematische Darstellung, bei der die Linker nicht eingezeichnet sind. Der Durchmesser eines solchen Aggregates läge im Bereich von 3.3 – 3.9 nm. Dies ist ebenfalls in guter Übereinstimmung mit dem bereits vorgestellten DOSY-Experiment, welches eine Größe von 4.3 nm (inkl. Solvathülle) angibt. In der AFM-Aufnahme war aber eine sehr breite Höhenverteilung im Bereich von 2 – 12 nm zu erkennen. Daher erfolgt die Betrachtung noch einmal im Detail (Abbildung 3.94).

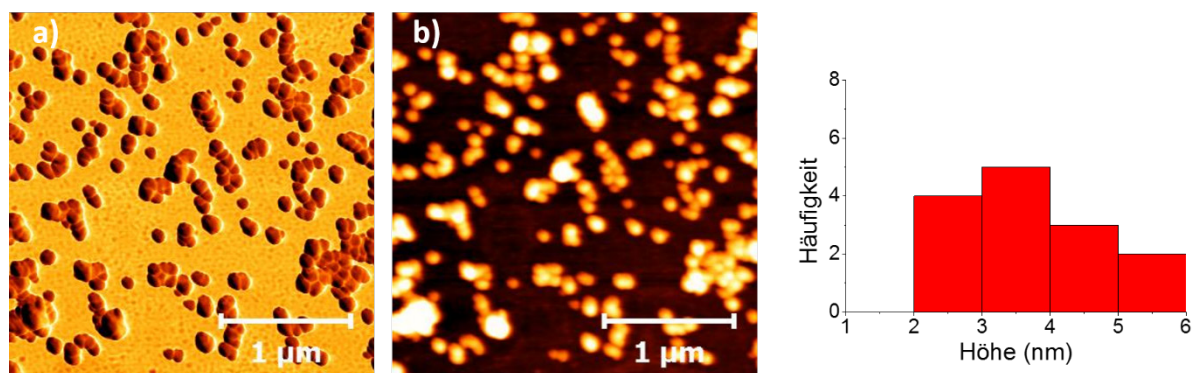


Abbildung 3.94: AFM-Aufnahmen von **106_ZW** + FeCl₂ im Detail; a) Phasenbild, b) Höhenbild, c) Histogramm.

In a) ist das Phasenbild gezeigt. Hierbei ist zu sehen, dass die größeren Aggregate aus mehreren kleineren sphärischen Partikeln zusammengesetzt sind. Es sind aber einige Aggregate zu sehen, die aufgrund des Phasenbilds als einzelne sphärische Partikel erkannt werden können. Die Höhenverteilung dieser Aggregate ist deutlich schärfer. So ist hier das Maximum bei ~ 4 nm zu erkennen. Bei den kleineren Aggregaten könnte es sich um unvollständige Fragmente handeln. Bei den größeren Aggregaten kann es sich einerseits um Aggregate handeln, die aus mehr als fünf Molekülen bestehen; andererseits kann es zur Zusammenlagerung der einzelnen Pentamere gekommen sein. Die

Zusammenlagerung kann durch elektrostatische Wechselwirkungen begünstigt werden, da die Säurereste des Thioethers negativ und die Metallkomplexe positiv geladen sind. Als alternative Aggregationsform wären Ringstrukturen aus intermolekular gebildeten Tpy-Fe-Komplexen denkbar, wie sie auch schon in der Literatur beschrieben wurden.^[33] Grundvoraussetzung hierfür ist, dass der Linker zwischen zwei Terpyridineinheiten flexibel genug ist oder durch seine Geometrie eine Ringstruktur begünstigt. In Abbildung 3.92 wurde als Ergebnis einer Rechnung bereits gezeigt, dass so eine Ringstruktur bereits für ein Monomer möglich ist. Es wurden ebenfalls Berechnungen für ein potentiell Dimer, Trimer und Tetramer durchgeführt. Für die beiden erst genannten sind die Strukturen in Abbildung 3.95 dargestellt. Die zwitterionische Dimerisierung erfolgt in diesem Fall intramolekular.

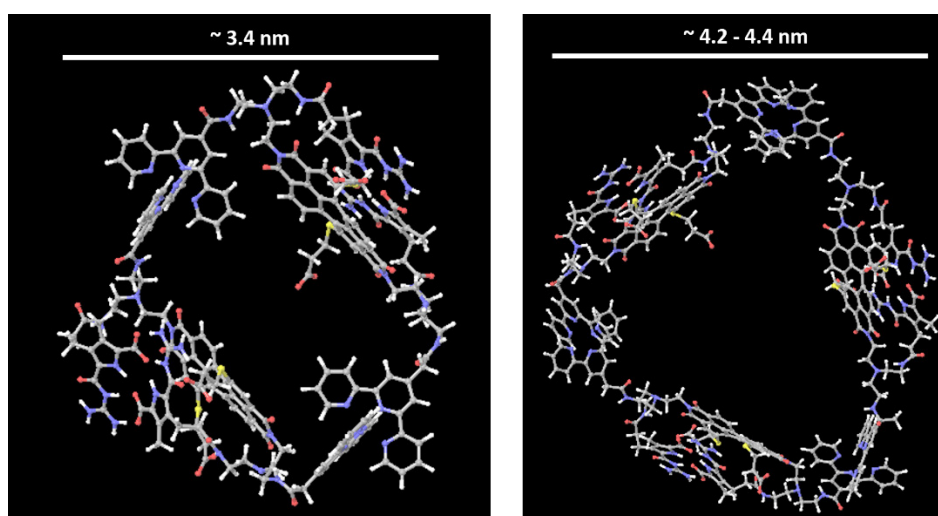


Abbildung 3.95: Optimierte Molekülstrukturen eines intermolekularen Dimers (links) bzw. Trimers (rechts).

Der Durchmesser eines Dimers läge bei etwa 3.4 nm und der eines Trimers bei etwa 4.2 – 4.4 nm. Beide Werte wären auch hier in guter Übereinstimmung mit den DOSY-Experimenten. Allerdings liefern die AFM-Aufnahmen keine Hinweise für Ringstrukturen, da keine Hohlräume erkennbar sind. Dies könnte zum einen damit zusammenhängen, dass die Aggregate sehr klein sind, zum anderen könnte die zwitterionische Dimerisierung auch intermolekular stattfinden, sodass kaum Hohlraum vorhanden ist.

Abschließend lässt sich festhalten, dass mit den vorhandenen Messdaten nicht exakt gesagt werden kann, welche Aggregate nun tatsächlich vorlagen; es konnten aber Modelle entwickelt werden, die mit den in den Experimenten bestimmten Dimensionen übereinstimmten.

Auch in diesem Fall wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie überprüft, ob die Metallaggregate wieder zurückgeschaltet werden können. Zu einer 50 μM Lösung des mit Eisenionen komplexierten Aggregates in DMSO wurden 10 Äq. HEDTA*Na₃ gelöst in Wasser gegeben und die erhaltene Lösung für 2.5 h bei 60 °C erhitzt. Es wurde vorher und nachher ein UV/Vis-Spektrum gemessen, wobei der

Fokus auf der charakteristischen Charge-Transfer-Bande bei 574 nm lag. Die beiden Spektren sind in Abbildung 3.96 dargestellt.

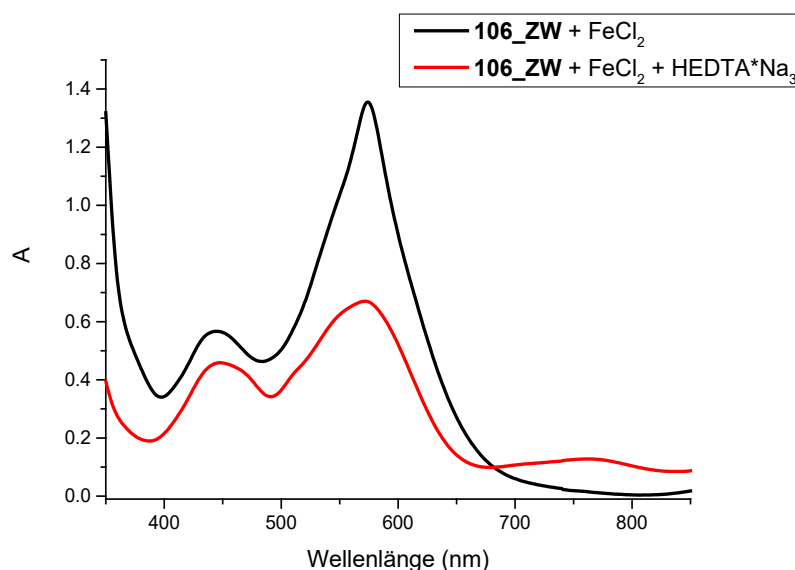


Abbildung 3.96: Die UV-Spektren zeigen die Dekomplexierung des **106_ZW**-Fe-Komplexes mithilfe von HEDTA*Na₃ in DMSO.

In diesem Fall fällt das Maximum der Charge-Transfer-Bande fast genau auf das Absorptionsmaximum des PBIs. Dies ist der Grund, warum hier kein separates Maximum im Spektrum auftaucht. Nach der Dekomplexierung nimmt die Intensität des Signals deutlich ab. Somit konnte gezeigt werden, dass auch in diesem Fall die Eisenionenkomplexierung ein reversiblerer Prozess ist, der sich gezielt schalten lässt.

3.7.2.3 Zusammenfassung: Aggregation von Molekül 106 in DMSO

Im vorherigen Kapitel konnte gezeigt werden, dass Molekül **106** in seiner zwitterionischen Form in DMSO, ähnlich wie Molekül **100**, netzwerkartige Strukturen ausbildete. Da Molekül **106** aber nur zwei zwitterionische Einheiten besaß, wurden die netzwerkartigen Strukturen vermutlich durch ein Zusammenlagern mehrerer Stränge verursacht. Aufgrund der Korrelation von theoretischen Berechnungen und mittels AFM-Messungen erhaltener Höhen konnte auch hier eine alternierende Stapelung von PBI-Gerüst und intermolekular gebildetem zwitterionischen Dimer angenommen werden. Bei Zugabe von Fe²⁺-Ionen zu der zwitterionischen Lösung wurden sphärische Aggregate gebildet, deren Größe gut mit einem berechneten Pentamer übereinstimmten. Bei Zugabe von Fe²⁺-Ionen zu **106_TFA** wurden hingegen sehr uneinheitliche Aggregate gebildet. Dies hing vermutlich mit der Verwendung des sehr flexiblen Linkers zusammen. Da die Löslichkeit im Vergleich zu Molekül **100** signifikant besser war, lag nahe auch Messungen in einer Wasser-DMSO-Mischung durchzuführen. Im Folgenden wird daher das Aggregationsverhalten von Molekül **106** in einer Wasser-DMSO-Mischung beschrieben und diskutiert.

3.7.2.4 Aggregationsverhalten von Molekül 106 in wässriger Umgebung

Da das Molekül **106** trotz seiner zwei freien Säuregruppen nicht in Wasser löslich war, wurden die Untersuchungen als kolloidales System in einer Mischung aus 90 % Wasser und 10 % DMSO durchgeführt.

3.7.2.4.1 Herstellung des kolloidalen Systems und seine Stabilität

Um die kolloidale Lösung herzustellen, wurde eine 2 mM Stammlösung des Zwitterions **106** in DMSO hergestellt. Dazu wurde der Feststoff in DMSO vorgelegt und mittels Ultraschallbad gelöst. Anschließend wurde die Stammlösung in Wasser injiziert, sodass eine Konzentration von 200 μM und somit ein Verhältnis von 9:1 Wasser zu DMSO entstand. Diese Lösung wurde daraufhin für 30 Minuten ins Ultraschallbad gestellt. Durch die Zugabe des DMSOs zum Wasser wurde aus der violetten Lösung eine grünlich-türkisfarbene kolloidale Lösung. Dies ist schon ein deutlicher Hinweis auf die sich signifikant verändernde Aggregation im wässrigen Milieu. Ein Grund für die Bildung der Aggregate sind vermutlich die starken hydrophoben Wechselwirkungen in dieser Umgebung. Durch die Aggregation wird die unpolare Kontaktfläche zum polaren Lösungsmittel minimiert. Der pH-Wert der hergestellten Lösung lag bei ca. 4.2. Unter diesen Bedingungen ist die zwitterionische Struktur nicht stabil und die Säurefunktionalitäten sollten teilweise protoniert vorliegen. Daher sollte das im Folgenden geschilderte Aggregationsverhalten hauptsächlich auf hydrophoben Wechselwirkungen beruhen.

Um zu überprüfen, ob es sich bei der Lösung um ein kolloidales System handelt, wurde die Probe mithilfe eines Lasers durchstrahlt. Wie in Abbildung 3.97 zu sehen ist, zeigt sich der Tyndall-Effekt, was ein Beweis für gelöste Teilchen im Größenbereich von 1 – 1000 nm ist.

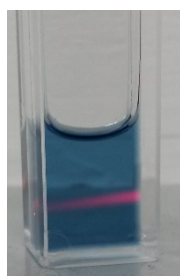


Abbildung 3.97: Tyndall-Effekt einer kolloidalen Lösung von **106** in einer 9:1-Mischung aus Wasser und DMSO bei $c = 200 \mu\text{M}$.

Um die Stabilität der kolloidalen Lösung zu überprüfen, wurden zeitabhängige DLS-Messungen durchgeführt, mit denen sich beobachten lässt, wie sich die Größe der Partikel mit der Zeit verändert. Wie in Abbildung 3.98 zu sehen ist, können Aggregate mit einer Verteilung zwischen 20 und 100 nm erhalten werden.

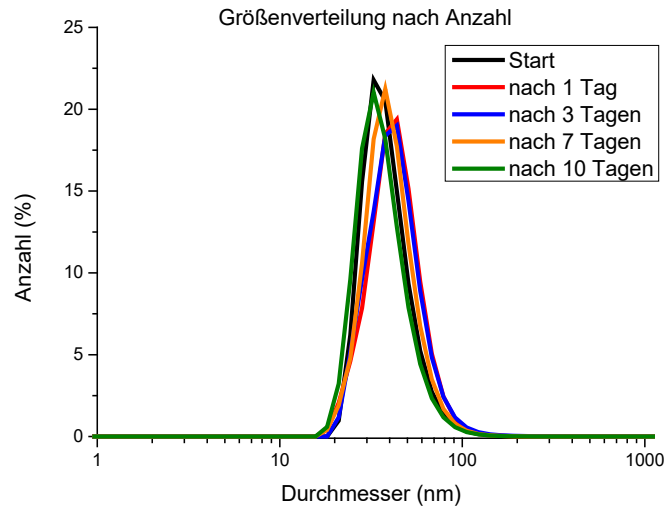


Abbildung 3.98: DLS-Messung zur Bestätigung der Stabilität einer kolloidalen Lösung von **106** bei $c = 200 \mu\text{M}$ in einer 9:1-Mischung aus Wasser und DMSO.

Die Breite der Verteilung ist relativ konstant und das Maximum schwankt nur leicht zwischen 37.8 und 44.4 nm. Somit lässt sich die Probe für mindestens 10 Tage als stabil ansehen und ist daher für weitere Untersuchungen geeignet.

Um zu überprüfen, ob sich die Größe der Aggregate mit der Konzentration ändert, wurde die $200 \mu\text{M}$ Lösung mit dem 9:1-Wasser-DMSO Lösungsmittelgemisch bis zu einer Konzentration von $1.25 \mu\text{M}$ verdünnt (Abbildung 3.99).

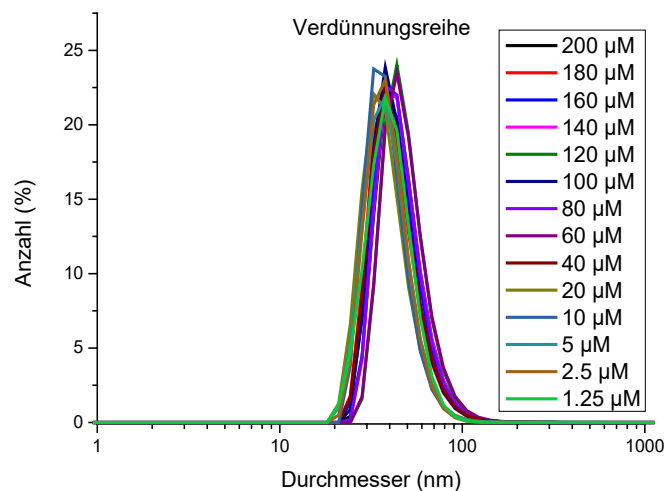


Abbildung 3.99: Verdünnungsreihe (DLS). Größenverteilung nach Anzahl in einer 9:1-Mischung aus Wasser und DMSO.

Wie in der Abbildung zu sehen ist, lässt sich die Größe der einmal gebildeten Aggregate mittels Verdünnung nicht mehr ändern, was ebenfalls ein Beweis für die Stabilität der gebildeten Aggregate

ist. Da mittels DLS-Messungen lediglich die Größe der gebildeten Aggregate betrachtet werden kann, wurde die Verdünnung zusätzlich mittels UV/Vis-Spektroskopie betrachtet (Abbildung 3.100).

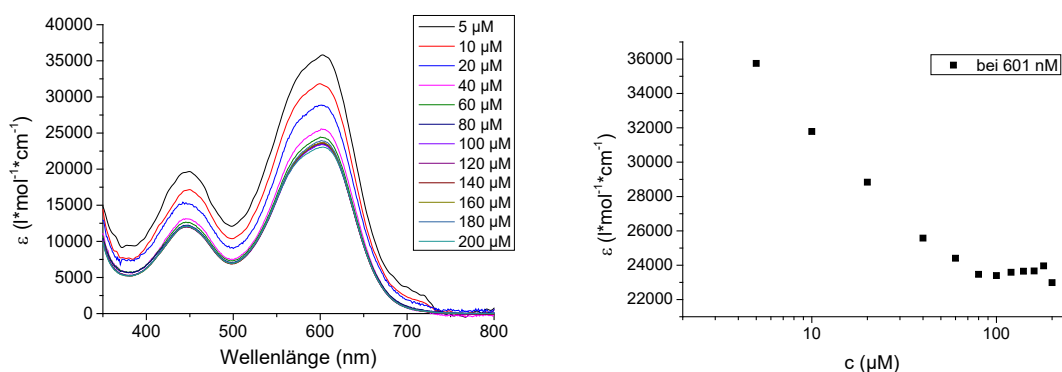


Abbildung 3.100: UV/Vis-Verdünnungsreihe von **106** in einer 9:1-Mischung aus Wasser und DMSO.

Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, kommt es bei der Verdünnung zu einer deutlichen Änderung des Extinktionskoeffizienten. Dieser steigt bei Verdünnung an, was eigentlich ein Indiz für eine Deaggregation ist. Ab einer Konzentration von $>90 \mu\text{M}$ ist er hingegen annähernd konstant, was dafür spricht, dass sich in diesem Bereich nichts mehr ändert. Da sich die Größe der gemessenen Aggregate aber laut DLS-Messungen in diesem Bereich nicht ändert, kann dieses Verhalten entweder mit einer Änderung der inneren Struktur des Aggregates erklärt werden oder damit, dass durch die geringere Konzentration weniger Aggregate nah beieinanderliegen und sich somit weniger beeinflussen. Beides könnte Auswirkungen auf den Extinktionskoeffizienten haben.

Die Größe der gebildeten Aggregate ließ sich jedoch auf andere Weise beeinflussen: Wurde die DMSO-Stammlösung zunächst verdünnt und dann in Wasser injiziert, ließ sich die mittlere Aggregatgröße beeinflussen, wie in Abbildung 3.101 dargestellt.

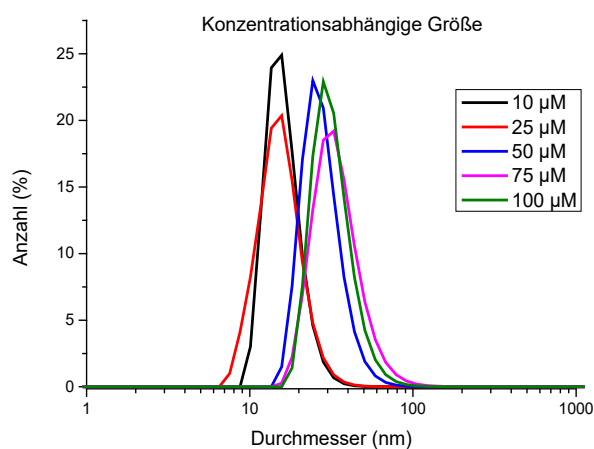


Abbildung 3.101: DLS-Messung zur Bestimmung der Aggregatgröße in Abhängigkeit der Stammlösungskonzentration in einer 9:1-Mischung aus Wasser und DMSO.

Bei den Konzentrationen von 10 μM und 25 μM liegen die Maxima bei ca. 16.3 nm. Bei einer Konzentration von $> 50 \mu\text{M}$ wird das Maximum zu deutlich größeren Aggregaten verschoben. So liegt es beispielsweise bei einer Konzentration von 100 μM bei 32.8 nm. Die Bildung kleinerer Aggregate bei niedrigeren Konzentrationen hängt vermutlich mit der geringeren verfügbaren Molekülanzahl in Lösung zusammen. Um weitere Informationen über die gebildeten Aggregate zu erlangen, wurden AFM- und TEM-Aufnahmen bei einer Konzentration von 200 μM gemessen. In Abbildung 3.102 ist eine AFM-Aufnahme und deren statistische Auswertung der gemessenen Höhen gezeigt.

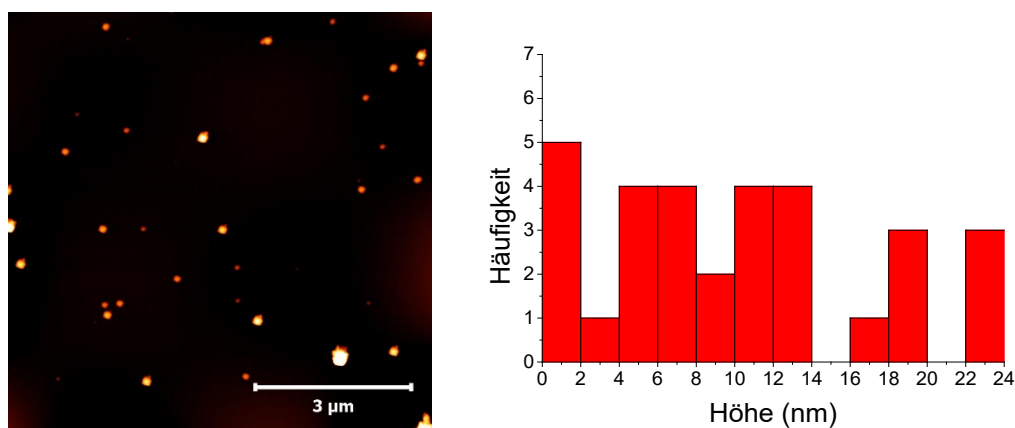


Abbildung 3.102: **106** in einer 9:1-Mischung aus Wasser und DMSO; $c = 200 \mu\text{M}$ spincoated auf eine Mica-Oberfläche (links), statistische Auswertung (rechts).

Die vermessenen Aggregate weisen Höhen zwischen 1 und 41 nm auf. In Übereinstimmung mit den DLS-Messungen findet sich auch hier eine sehr breite Verteilung wieder. Allerdings scheint sich keine Vorzugshöhe auszubilden, sondern eine zufällige Verteilung vorzuliegen. Die Aggregate weisen alle eine sphärische Struktur auf. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass sich die vorher diskutierten zweidimensionalen Stapel aufgrund hydrophober Wechselwirkungen zufallsmäßig zusammenlagern, um die Kontaktfläche zum polaren Lösungsmittelgemisch zu minimieren. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits von *N. Jouault et al.* beschrieben. Hierbei ordneten sich die Monomere erst zu einem Stapel an. Mehrere dieser Stapel lagerten sich anschließend zu sphärischen Aggregaten zusammen, die durch im Molekül vorhandene Polyethylenglykolketten zusätzlich stabilisiert wurden.^[42]

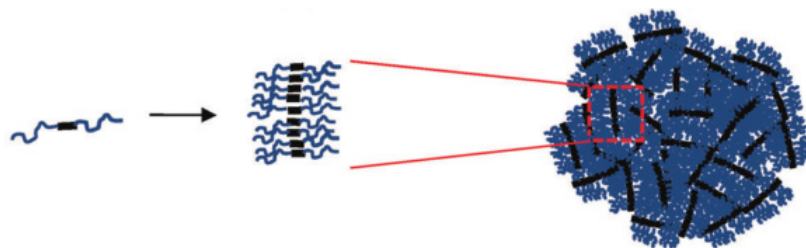


Abbildung 3.103: Möglicher Mechanismus zur Bildung sphärischer Aggregate. Adapted from Ref. [42] with permission of the PCCP Owner Societies.

Da im vorliegenden Fall keine stabilisierend wirkenden Polyethylenglykolketten vorhanden sind, könnte die Stabilisation der sphärischen Aggregate durch ein mögliches Stapeln benachbarter Terpyridineinheiten sowie vereinzelt vorhandene zwitterionische Wechselwirkungen erfolgt sein. Die runde Form der Aggregate kann dadurch zustande kommen, dass das Lösungsmittel beim Trocknen von allen Seiten gleich stark auf die Aggregate eingewirkt hat. Zum Vergleich wurden mit der Probe ebenfalls TEM-Messungen durchgeführt. Hierbei sind auf dem ersten Blick netzwerkartige Strukturen zu erkennen (Abbildung 3.104). Bei Betrachtung der Vergrößerungen fällt aber auf, dass die netzwerkartigen Strukturen aus sphärischen Partikeln bestehen, die sich aneinanderreihen.

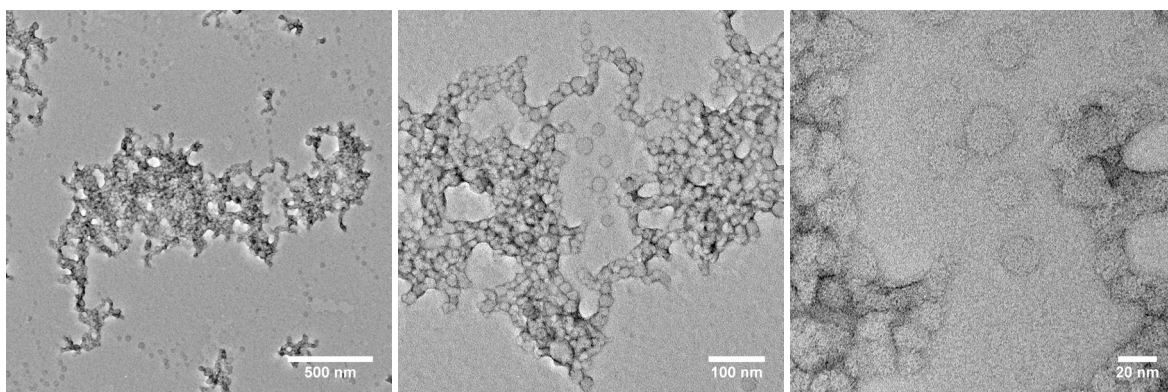


Abbildung 3.104: TEM-Aufnahmen einer 200 µM Probe von **106** in einer 9:1-Mischung aus Wasser und DMSO.

Die mittlere Vergrößerung wurde genutzt, um die Durchmesser der klar abgegrenzten Aggregate zu bestimmen. Dazu wurden 50 Stück ausgewählt und vermessen. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.105 dargestellt.

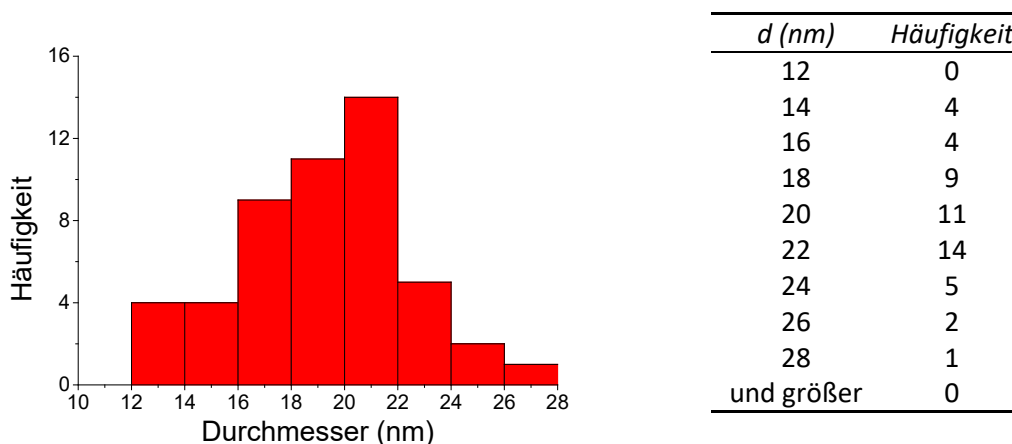


Abbildung 3.105: Übersicht der gemessenen Durchmesser von 50 Aggregaten bei der oben gezeigten TEM-Messung.

Der minimal gemessene Durchmesser liegt bei 12 nm und der größte bei 27 nm. Der rechnerische Mittelwert liegt bei 19 nm. Wie dem Histogramm und der Tabelle entnommen werden kann, besitzen die meisten Aggregate einen Durchmesser zwischen 18 und 22 nm. Generell ist das Ergebnis wieder sehr gestreut und damit in Übereinstimmung mit den vorher präsentierten DLS- und AFM-Messungen

auch wenn die Größen nicht exakt übereinstimmen. Im Vergleich von DLS-, AFM- und TEM-Messungen kann es durch das Entfernen des Lösungsmittels z. B. zum Schrumpfen der Aggregate kommen oder zum Kollaps der ursprünglichen Form. Die unterschiedlichen Anordnungen im Vergleich von AFM- und TEM-Messungen können durch die unterschiedliche Probenvorbereitung begründet sein.

3.7.2.4.2 Aggregation der zwitterionischen Spezies 106 in einer 9:1-Wasser-DMSO-Mischung

Um Messungen mit der zwitterionischen Form durchführen zu können, musste der pH-Wert von etwa 4.2 auf ca. 6 geändert werden. Bei diesem pH-Wert sollte dann die zwitterionische Spezies vorliegen. Gleichzeitig sollten dann auch die Carbonsäurefunktionen der löslichkeitsfördernden Gruppen deprotoniert sein, was die Löslichkeit im Wasser weiter erhöhen sollte. Die Präparation der kolloidalen Lösung erfolgte wie weiter oben beschrieben. Allerdings wurde zu dem Wasser eine kleine Menge verdünnte NaOH-Lösung gegeben, um den pH-Wert zu erhöhen. Die hergestellte Lösung wurde über Nacht stehen gelassen und anschließend der pH-Wert auf 6.1 eingestellt.

Die so eingestellte kolloidale-Lösung wurde mittels DLS-Messungen untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.106 dargestellt.

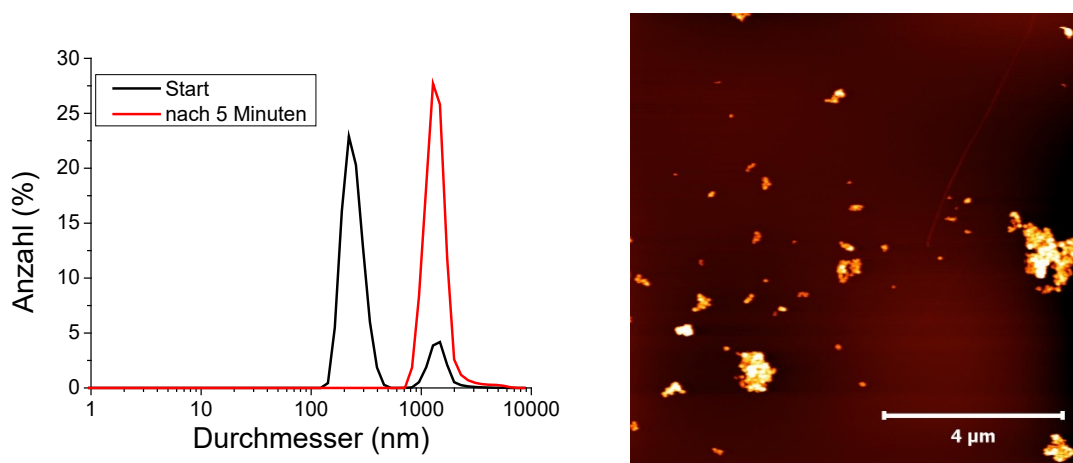


Abbildung 3.106: Zeitabhängige DLS-Messung (links); AFM-Messung (Höhe) von **106_ZW** auf einer Mica-Oberfläche (rechts) in bzw. aus einer 9:1-Mischung von Wasser und DMSO.

In Schwarz ist hier die erste durchgeführte Messung gezeigt. Das erste Maximum liegt bei einem Durchmesser von 243 nm und das zweite bei 1469 nm. Nach wenigen Minuten sind die kleineren Aggregate verschwunden und nur noch die größeren sichtbar. Nach 1 - 2 Stunden setzte sich ein Feststoff in der Küvette ab. Selbst zu Beginn sind die Aggregate mit 243 nm deutlich größer als die bei pH = 4.2 vermessenen mit 38 - 44 nm. Ein Grund hierfür ist, dass zusätzlich zu den im wässrigen Medium wirkenden hydrophoben Wechselwirkungen nun auch die zwitterionischen Wechselwirkungen aktiv sind. Diese führen zu einer Vernetzung und somit zur Bildung noch größerer Aggregate, die letzten Endes nicht mehr löslich sind und ausfallen. Im rechten Teil der Abbildung ist

eine AFM-Messung derselben Probe gezeigt. Die sphärischen Partikel, die bei pH = 4.2 zu sehen waren, sind hier fast vollständig verschwunden. Dafür sind deutlich ausgedehntere Aggregate mit Abmessungen von wenigen Nanometern bis hin zu mehreren 100 Nanometern sichtbar, die eine Höhe von bis zu 64 Nanometern aufweisen. Die Höhen in einem exemplarisch vermessenen Aggregat variieren sehr stark, was ein Hinweis dafür ist, dass mehrere Lagen aufeinanderliegen. Somit zeigen sowohl AFM- als auch DLS-Messungen die Bildung deutlich größerer Aggregate bei Aktivierung des zwitterionischen Bindungsmotives, wie es auch zu erwarten war.

3.7.2.4.3 Metallaggregate des Moleküls 106 in einer 9:1-Wasser-DMSO-Mischung

Im Folgenden wird vorgestellt, welchen Einfluss die Metallkoordination auf die gebildeten Aggregate hat. Als Metallsalze wurden FeCl_2 und ZnCl_2 verwendet. Diese wurden in DMSO gelöst und in der entsprechenden Menge zu der zwitterionischen DMSO-Probe gegeben. Diese wurde dann über Nacht stehen gelassen, damit sich ein Gleichgewicht ausbilden konnte. Anschließend wurde die DMSO-Lösung in Wasser injiziert und für 30 Minuten ins Ultraschallbad gestellt. Die kolloidalen Lösungen mit FeCl_2 wiesen je nach verwendeter Menge einen pH-Wert zwischen 3.2 und 3.6 auf. In diesem Bereich kann davon ausgegangen werden, dass alle im Molekül vorhandenen Säuregruppen vollständig protoniert vorliegen und daher das zwitterionische Bindungsmotiv deaktiviert ist. Die Proben mit Zinkchlorid hingegen wiesen einen pH-Wert von ca. 5.3 auf. Bei diesem Wert kann davon ausgegangen werden, dass noch ein großer Teil der Carbonsäuregruppen deprotoniert vorliegen und somit das zwitterionische Bindungsmotiv aktiviert ist. Das nachträgliche Einstellen des pH-Wertes auf 6.1 führte zur sofortigen Präzipitation. Daher konnten für die vollständig zwitterionische Form keine Messungen durchgeführt werden.

Eisenionenkomplexierung

Auch nach Metallzugabe konnten kolloidale Lösungen erhalten werden, wie anhand des Tyndall-Effekts nachgewiesen werden konnte (Abbildung 3.107, Mitte). Ein signifikanter Unterschied ist hier die veränderte Färbung. Mit Eisen wurde eine violette Farbe erhalten. Diese beruht auf der Bildung eines literaturbekannten charge-transfer-Komplexes zwischen Eisen und Terpyridin.^[22] Das Ungewöhnliche war, dass diese Färbung bei den bisherigen Komplexen in DMSO nicht so deutlich zu sehen war.

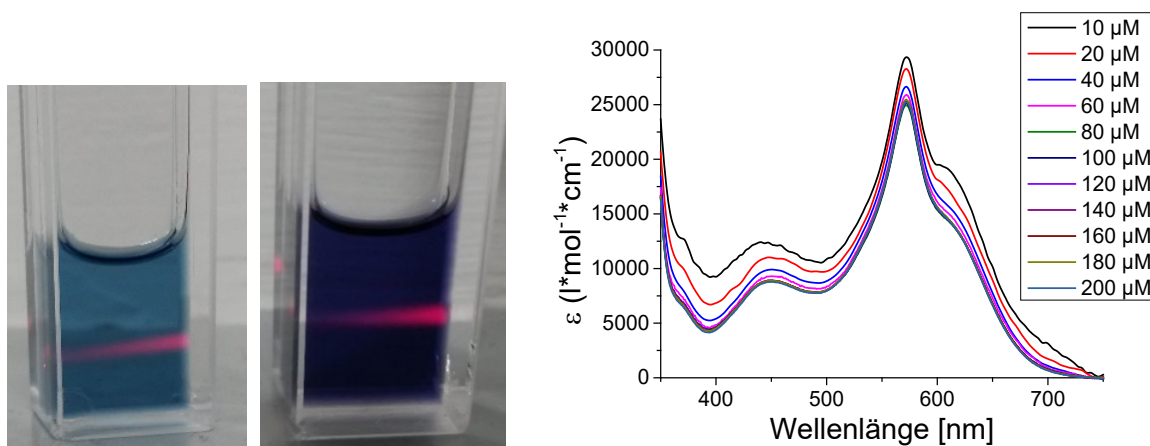


Abbildung 3.107: Kolloidale Lösungen, die mit einem Laser durchstrahlt werden; nur Molekül **106** (l), mit FeCl_2 (m), UV/Vis-Spektrum (r) in einer 9:1-Wasser-DMSO-Mischung.

Im UV/Vis-Spektrum ist dieser Effekt ebenfalls sehr deutlich zu erkennen, da ein scharfes Maximum bei 572 nm zu erkennen ist, welches das eigentliche PBI-Signal überlagert. Aufgrund der intensiven Eigenfärbung konnte mit den Eisenkomplexen keine DLS-Messungen durchgeführt werden. Um trotzdem einen Einblick in die gebildeten Aggregate zu erhalten, wurden AFM- und TEM-Messungen durchgeführt.

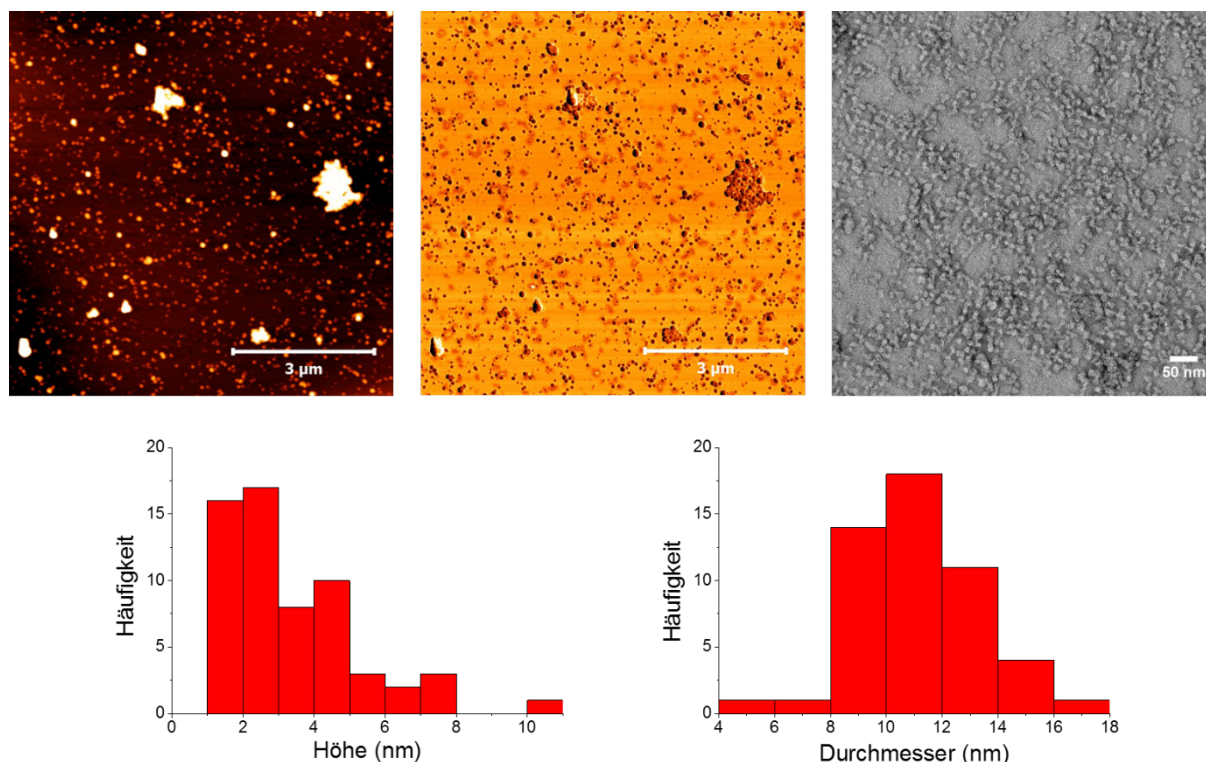


Abbildung 3.108: Gebildete Aggregate von Molekül **106** + FeCl_2 in einer 9:1-Wasser-DMSO-Mischung; AFM-Bilder: Höhenbild c = 50 μM (l) Phasenbild c = 50 μM (m) und TEM-Bild c = 200 μM (r) sowie die statistische Auswertung der Höhe (AFM-Bild) und Breite (TEM-Aufnahme).

Sowohl im Höhenbild als auch im Phasenbild sind annähernd sphärische Partikel mit einer Verteilung zwischen 1 und 47 nm zu erkennen. Im Phasenbild ist aber deutlich zu erkennen, dass die sehr großen

Aggregate aus kleineren zusammengesetzt sind. Wie dem Histogramm entnommen werden kann, besitzen die meisten Aggregate eine Höhe von ungefähr 4 nm. Diese Werte und Beobachtungen sind relativ ähnlich zu denen in purem DMSO. Allerdings kann die Aggregation nicht identisch mit der dort vermuteten Bildung von Pentameren sein, da hier das zwitterionische Bindungsmotiv deaktiviert ist. Allerdings könnte es hier durch die Bildung intra- oder intermolekularer Tpy-Fe-Komplexe zur Ausbildung von kleinen Ringstrukturen gekommen sein. Dagegen spricht, dass kein Hohlraum zu sehen ist. Dieser könnte aber durch die flexiblen anderen Molekülbestandteile verdeckt oder ausgefüllt sein.

Eine weitere mögliche Erklärung könnte die Bildung intramolekularer Tpy-Fe-Komplexe sein, die sich durch π - π -Stapelwechselwirkungen zu Dimeren zusammengelagert haben können, wie bereits bei der Diskussion des TFA-Salzes in DMSO erwähnt wurde. Dadurch würden sowohl die geladenen Guanidiniocarbonylpyrrol-Einheiten als auch die geladenen Metallkomplexe nach außen zeigen. Gleichzeitig wären die großen unpolaren aromatischen Einheiten verdeckt. So eine Anordnung wäre im polaren Lösungsmittelgemisch begünstigt.

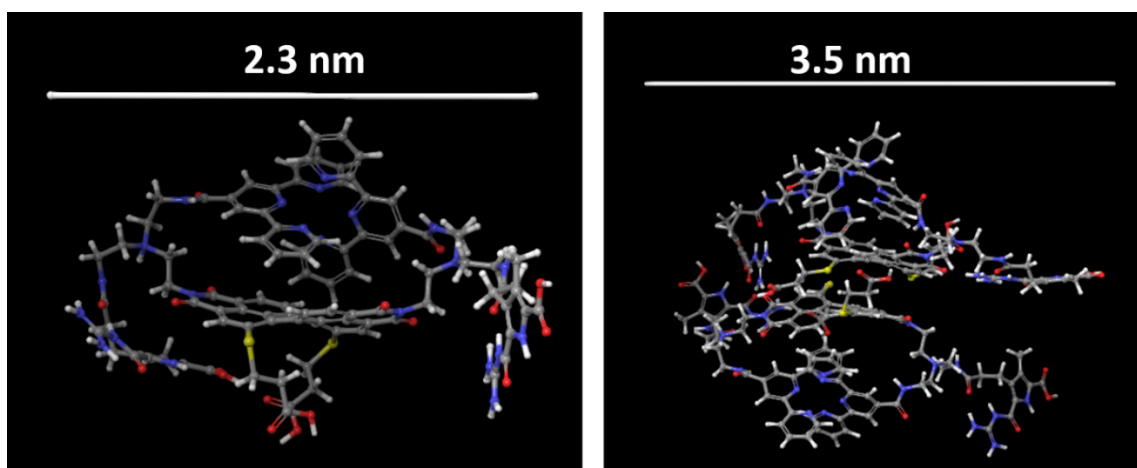


Abbildung 3.109: Optimierte Molekülstrukturen: intramolekularer Fe-Komplex von **106** (links), Stapel aus zwei intramolekularen Fe-Komplexen des Moleküls **106** (rechts).

In der TEM-Aufnahme zeigen sich ebenfalls die sphärischen Partikel, somit ist die generelle Aussage beider Messmethoden identisch. Hier lassen sich aber Durchmesser von 5-16 nm bestimmen, wobei die meisten Aggregate ungefähr 11 nm groß sind. Diese Dimensionen sind zu groß für das eben beschriebene Dimer. Allerdings könnten sich mehrere Dimere zusammenlagern oder ähnliche Strukturen mit größeren intermolekular gebildeten Tpy-Fe-Komplexen vorliegen.

Aggregate mit ZnCl_2

Für die mit Zinkchlorid versetzte Probe trat keine intensive Farbänderung auf, sodass diese mittels DLS-Messungen untersucht werden konnte. Hierbei wurden Aggregate mit einem mittleren Durchmesser von 11.76 nm gefunden. Sie sind signifikant kleiner als die Aggregate ohne Zinkchlorid, deren mittlerer

Durchmesser bei 37.8 - 44.4 nm lag. Daher muss davon ausgegangen werden, dass deutlich unterscheidbare Strukturen vorliegen.

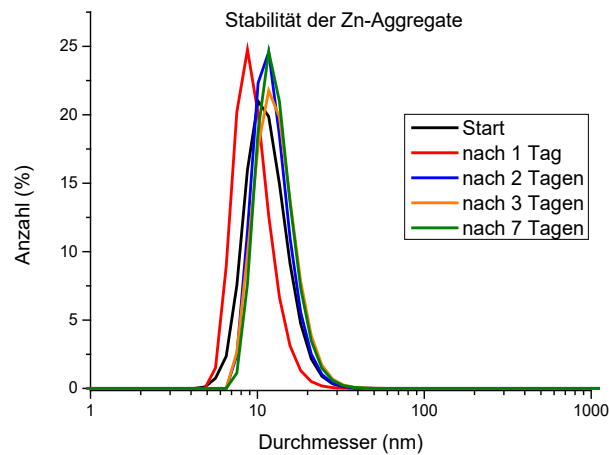


Abbildung 3.110: DLS-Messung zur Überprüfung der Stabilität eines kolloidalen Systems bestehend aus **106** und 1. Äq. Zink in einer 9:1-Wasser-DMSO-Mischung.

Innerhalb von sieben Tagen kam es nur zur einer geringen Änderung der Größenverteilung. Daher kann in diesem Zeitraum von einem stabilen System ausgegangen werden, das für Messungen geeignet ist.

Um Informationen über die gebildeten Aggregate zu erlangen, wurden AFM- und TEM-Messungen durchgeführt. Da bei den AFM-Aufnahmen die Oberfläche bei hohen Konzentrationen komplett belegt war, werden hier nur niedrigere Konzentrationen gezeigt.

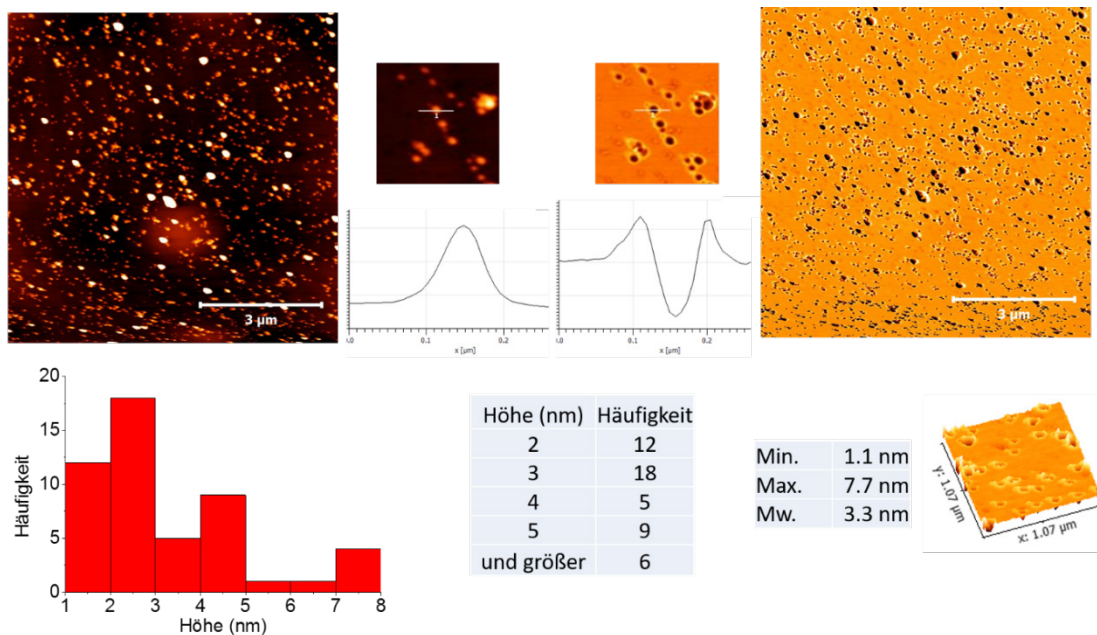


Abbildung 3.111: Übersicht über die AFM-Bilder der Probe **106** + ZnCl_2 bei $c = 50 \mu\text{M}$ aus Wasser/DMSO 9:1; spincoated auf eine Mica-Oberfläche. Höhenbild (l), Phasenbild (r).

Wie dem Histogramm entnommen werden kann, weisen die meisten Aggregate eine Höhe im Bereich von 2-3 nm auf. Im Vergleich dazu lag die mittlere Größe, die mittels DLS-Messung bestimmt wurde, bei 11.76 nm. Allerdings werden hier getrocknete Strukturen betrachtet, die möglicherweise kollabiert sind und deshalb eine andere Größe aufweisen. Wie sich aber im Phasenbild (r) erkennen lässt, sind die meisten größeren Aggregate aus kleineren zusammengesetzt. Bei der Betrachtung der Vergrößerungen und den zugehörigen Profilen fällt auf, dass laut Phasenbild die Peripherie der Aggregate höher und das Zentrum niedriger ist. Dies bedeutet, dass die Wechselwirkung mit der AFM-Spitze unterschiedlich stark war, sodass davon ausgegangen werden kann, dass das Zentrum weicher als die Peripherie ist. Dabei handelt es sich um ein Charakteristikum für ein Vesikel, da bei diesen davon ausgegangen werden kann, dass kleine Hohlvolumina unter der Membran vorhanden sind. Dies ist vergleichbar mit den Untersuchungen von *Yang et al.* und ist ein signifikanter Unterschied zu den mit Eisen-Ionen gebildeten Aggregaten.^[83] Ein möglicher Grund für die unterschiedliche Aggregatbildung kann in den Komplexstöchiometrien und deren Stabilität begründet sein. Bei Eisenzugabe bildet sich zwischen Terpyridin und Eisenionen immer ein 2:1-Komplex aus, der auch durch weitere Eisenzugabe nicht aufgebrochen werden kann, wohingegen mit Zinkionen auch ein 1:1-Komplex entstehen kann.^[84] Um zu überprüfen, ob in diesem Fall bei der Zugabe von einem Äquivalent Zinkchlorid nur der 2:1-Komplex vorlag oder eine Mischung, wurde eine ^1H -NMR-Titration in DMSO-d_6 durchgeführt (Abbildung 3.112).

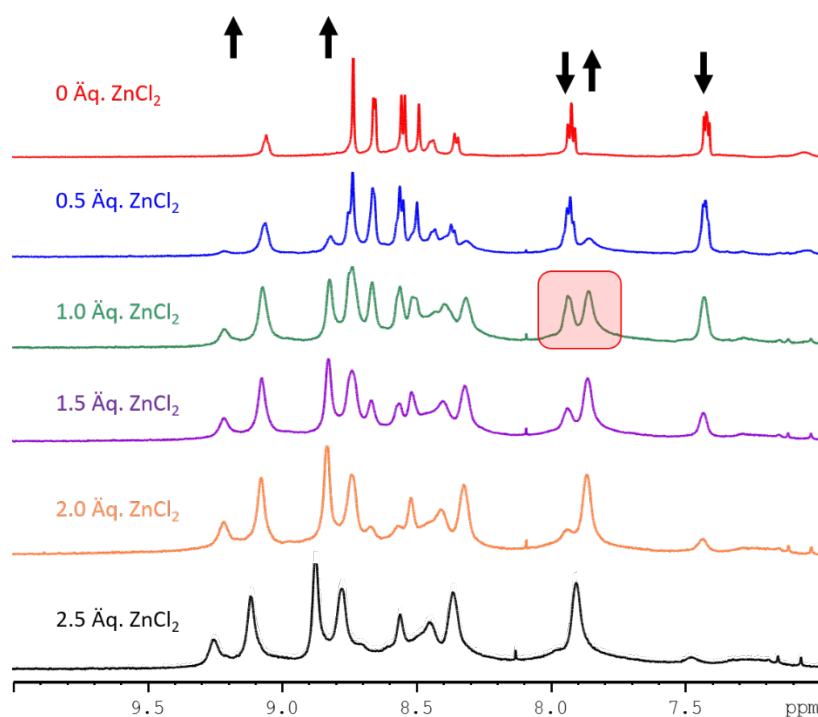


Abbildung 3.112: ^1H -NMR-Titration von **106** + 0 bis 2.5 Äq. ZnCl_2 in DMSO-d_6 .

Im Bereich von 7 - 10 ppm sind einige, durch die Komplexierung verursachte, signifikante Änderungen zu erkennen. Bei der Betrachtung der Signale bei 8 ppm ist sehr gut zu erkennen, dass bei einem Äquivalent Zinkchloridzugabe ein doppeltes Signal in diesem Bereich vorliegt. Bei weiterer Zugabe wird die Intensität des Signals immer geringer, bis es bei 2.5 Äquivalenten nicht mehr zu sehen ist. Dies ist ein Beweis dafür, dass bei der Zugabe von einem Äquivalent nicht nur 2:1-Komplexe, sondern auch 1:1-Komplexe vorliegen. Dieses Resultat sollte auch auf eine Wasser-DMSO-Mischung übertragbar sein und ist eine mögliche Erklärung für die Bildung unterschiedlicher Aggregate.

Werden für die Aggregatbildung zwei Äquivalente ZnCl_2 verwendet, so bilden sich noch flachere Aggregate, wie in Abbildung 3.113 zu sehen ist. Lag bei einem Äquivalent die Höhe der meisten Aggregate zwischen 2 und 3 nm, so liegt sie in diesem Fall zwischen 1 und 2 nm, wie dem Histogramm entnommen werden kann. Dem Phasenprofil nach zu urteilen, bilden sich auch hier wieder weiche Strukturen. Allerdings ist hier die Peripherie nicht an beiden Seiten härter, sondern nur an einer Seite.

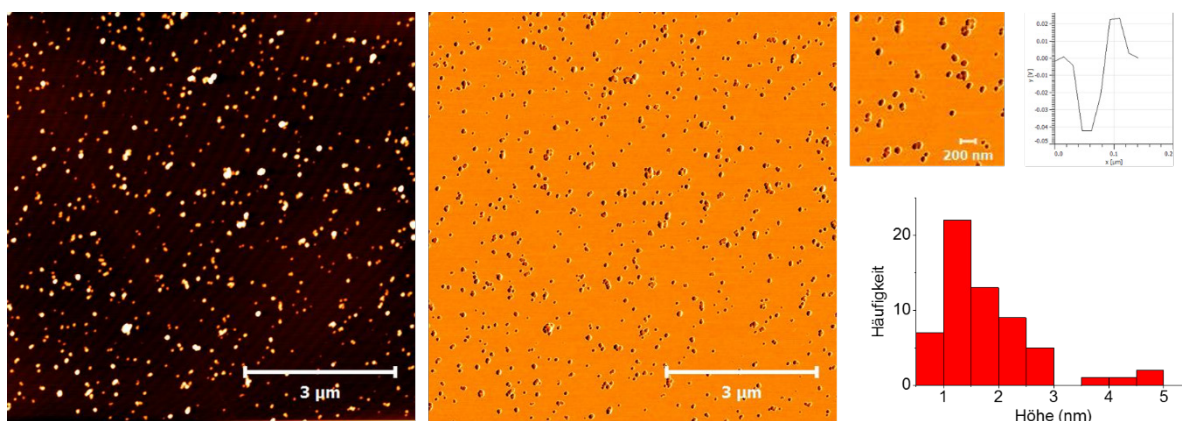


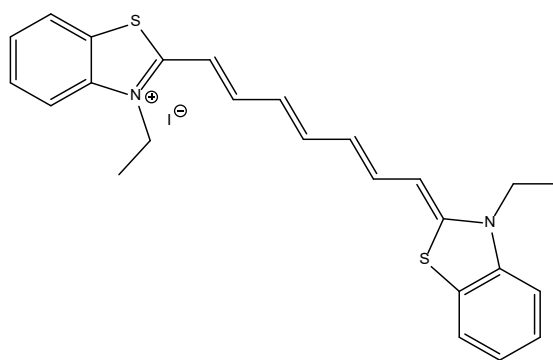
Abbildung 3.113: AFM-Aufnahmen einer 33 μM -Lösung **106** + 2 Äq. ZnCl_2 , die aus einer 100 μM -Lösung hergestellt wurde. Die Probe wurde mittels spincoating auf eine Mica-Oberfläche aufgebracht. Höhenbild (links), Phasenbild (Mitte), zoom Phasenbild und Histogramm (rechts).

Diese Aspekte sprechen für eine abgeänderte Form und Aufbau der Aggregate. Beim intramolekularen 2:1-Komplex ist die Struktur relativ starr orientiert und die positive Ladung dadurch auch relativ „unbeweglich“. Beim 1:1-Komplex werden hingegen zwei positive Ladungen am Molekül erzeugt, die sich deutlich flexibler anordnen können. Dadurch sind auch kleinere Aggregate denkbar, in denen die Kontaktfläche zwischen hydrophoben Molekülteil und polaren Lösungsmittel möglichst gering ist. Beispielsweise könnte eine Tpy-Zn-Cl-Einheit über das Grundgerüst gestapelt sein. Weitere Untersuchungen hierzu wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt.

Im folgenden Abschnitt wird auf die Möglichkeit zur Einlagerung von Substanzen in die erhaltenen Vesikel mit 1 Äquivalent ZnCl_2 eingegangen.

3.7.2.4.4 Einlagern von Farbstoffen in die hergestellten Vesikel

Da die AFM-Messungen Hinweise auf die Bildung von Vesikeln zeigten, wurde im nächsten Schritt überprüft, ob sich in diese Aggregate andere Moleküle einlagern lassen. Diese einzulagernden Substanzen sollten gewisse Eigenschaften mitbringen: Damit detektiert werden kann, ob eine entsprechende Substanz mit dem Vesikel wechselwirkt, werden häufig Farbstoffe verwendet, da diese mittels UV- und Fluoreszenzspektroskopie beobachtet werden können. Unpolare Farbstoffe mit aromatischen Einheiten können z. B. mit der unpolaren Membran der Vesikel wechselwirken. Wenn der Farbstoff unlöslich in dem verwendeten Lösungsmittel ist, lässt sich besonders einfach beobachten, ob der Farbstoff wechselwirkt oder nicht, da er im ersteren Fall in Lösung „gezwungen“ wird und im zweiten unlöslich bleibt und sich am Boden absetzt. Gängige Vertreter, welche teilweise die vorher genannten Eigenschaften erfüllen, sind Farbstoffe, wie z. B. Nilrot oder Kongorot. In diesem Fall sind sie jedoch nicht geeignet, da das Grundgerüst des synthetisierten Moleküls **106** ebenfalls ein Farbstoff ist, der im Wellenlängenbereich von 200 – 700 nm absorbiert, sodass sich die Absorptionsbereiche überlagern und so die Auswertung erschweren würden. Abhilfe kann hier die Substanzklasse der IR-Farbstoffe schaffen, die ein Absorptionsmaximum größer 650 nm aufweisen. Kommerziell verfügbar sind z. B. die Substanzklassen der Cyanin- bzw. Phthalocyaninfarbstoffe, die alleine in Lösung oder als Metallkomplexe den Bereich von 642 nm bis 875 nm abdecken.^[85] Zu den IR-Farbstoffen zählen auch einige Metallkomplexe. Da diese aber möglicherweise mit dem im Aggregat vorhandenen Zink-Ionen bzw. der Terpyridineinheit in Konkurrenz treten, wurden diese außenvorgelassen. Für die nachfolgend beschriebene Messung wurde der Farbstoff 3,3'-Diethylthiatricarbocyaniniodid (**IR 1**) verwendet (siehe Abbildung 3.114).



IR 1

Abbildung 3.114: Verwendeter IR-Farbstoff „IR 1“.

Zu der vorbereiteten Stammlösung aus **106** und einem 1 Äq. ZnCl_2 (im Folgenden **A** genannt) in DMSO mit der Konzentration von 600 μM wurde ein entsprechendes Volumen einer Stammlösung von **IR 1** in DMSO (1 mg/mL) gegeben und mit DMSO weiterverdünnt, um anschließend eine Gesamtkonzentration von 500 μM zu erhalten. Diese Prozedur wurde für einen Anteil an 0.2 Äq. und 0.6 Äq. **IR 1** durchgeführt. Die so erhaltene Lösung wurde in Wasser injiziert, sodass ein Verhältnis von

9:1 Wasser zu DMSO und eine Konzentration von 50 μM vorlag. Die Probe wurde zur besseren Durchmischung für 30 Minuten bei Raumtemperatur in ein Ultraschallbad gestellt. Zum Vergleich wurde gleichzeitig nach derselben Prozedur und mit gleicher Konzentration eine Probe ohne Farbstoff **IR 1** sowie je eine Probe bestehend nur aus dem Farbstoff **IR 1** in den entsprechenden Konzentrationen hergestellt. Abbildung 3.115 zeigt die UV/Vis-Spektren der Proben. Der reine Farbstoff **IR 1** (Blau und Rot) zeigt abhängig von der Konzentration drei Maxima im Bereich von 650 – 767 nm, die teilweise oder ganz außerhalb des Absorptionsbereiches von **A** (schwarz) liegen. Die Proben, welche sowohl **A** als auch **IR 1** zeigen, sind in Grün und Pink dargestellt.

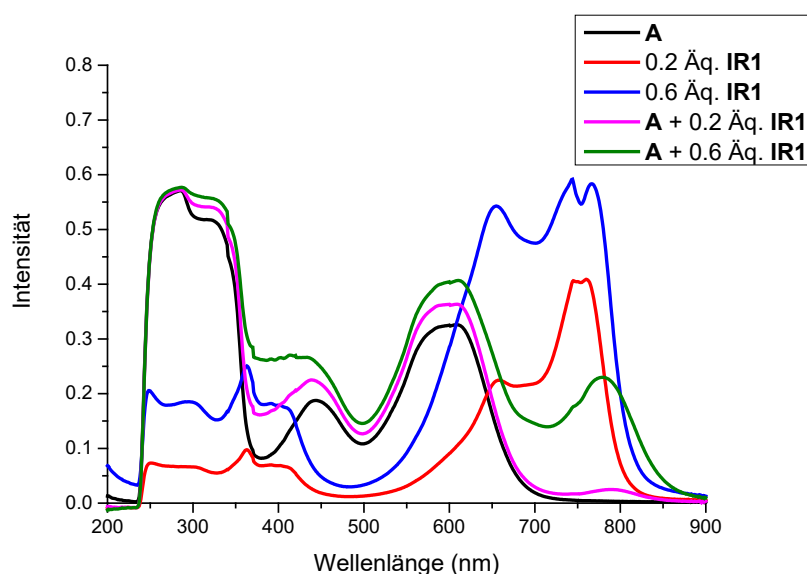


Abbildung 3.115: UV/Vis-Spektren der einzelnen Proben im Wellenlängenbereich von 200 – 900 nm im Vergleich.

Hier zeigt sich, dass es bei Zugabe von 0.2 Äq. **IR 1** zu **A** zur Bildung eines neuen Maximums im Bereich von 790 nm kommt, welches im Vergleich zum äußersten Maximum der Reinsubstanz von **IR 1** leicht bathochrom verschoben ist. Gleichzeitig ist die Intensität der Bande aber deutlich geringer, was auf eine Aggregatbildung der beiden Substanzen schließen lässt. Ebenfalls zu beobachten ist, dass es zu einer Erhöhung der Intensität der breiten Bande im Bereich von 600 nm kommt. Da sich die Konzentration an **A** nicht ändert, hat dies zur Folge, dass sich der Extinktionskoeffizient mit steigender Zugabe an **IR 1** ebenfalls von 6502 nach 8087 $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ erhöht. Bei der Zugabe von 0.6 Äq. **IR 1** erhöht sich die Intensität des Maximums bei ~ 790 nm um einen Faktor von etwa 10. Beim reinen **IR 1** ändert sich hingegen die Intensität des Maximums nur um den Faktor 2. Eine mögliche Erklärung dafür könnte sein, dass vielleicht nicht mehr alle Moleküle von **IR 1** mit **A** aggregieren können. Dies sollte in der im späteren Verlauf folgenden DLS-Messung zu sehen sein. Weitere Informationen über den genauen „Aufenthaltort“ der Farbstoffmoleküle in oder an den Aggregaten können anhand der Verschiebungen im Spektrum erhalten werden. So ist z. B. literaturbekannt, dass der verwendete

Farbstoff **IR 1** ein solvatochromes Verhalten zeigt.^[86] Dies bedeutet, dass sich das Absorptions- oder Fluoreszenzmaximum je nach verwendetem Lösungsmittel ändert. Wird dieser Effekt in Abhängigkeit der Polarität des Lösungsmittels betrachtet, kann er Auskunft geben, ob sich der Farbstoff in einer mehr oder weniger polaren Umgebung aufhält.

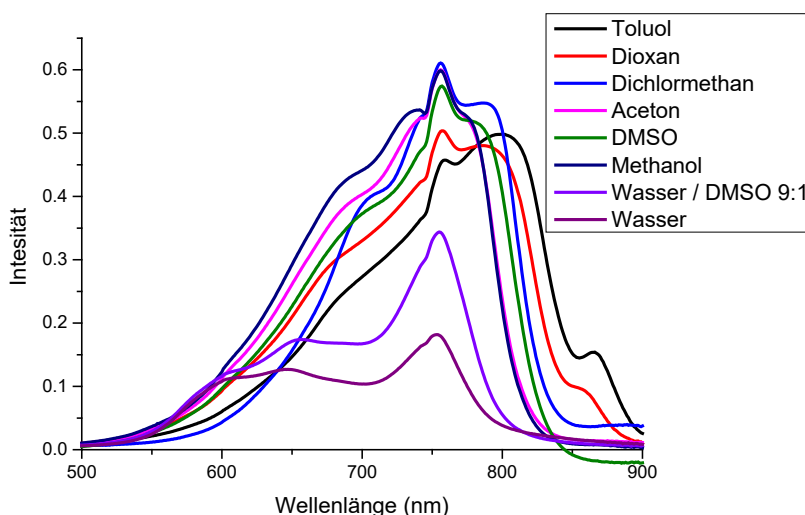


Abbildung 3.116: UV/Vis-Spektren: Absorption in Abhängigkeit der Polarität des Lösungsmittels (alle Lösungsmittel enthalten 1 % DMSO sofern nicht anders vermerkt).

In Abbildung 3.116 ist das Absorptionsspektrum von **IR 1** in unterschiedlich polaren Lösungsmitteln im Wellenlängenbereich von 500 – 900 nm gezeigt. Die Lösungsmittel sind in der Legende entsprechend ihrer relativen Polarität sortiert. Toluol ist in diesem Fall das unpolarste Lösungsmittel und Wasser das polarste Lösungsmittel. Sofern nicht anders vermerkt, befindet sich in jedem Lösungsmittel 1 % DMSO, um die Löslichkeit des Farbstoffes zu gewährleisten oder um vergleichbare Messungen zu erhalten. Im Falle von Wasser war der Farbstoff partiell präzipitiert, weswegen die Intensität im Vergleich kleiner ist. In Abbildung 3.116 ist zu erkennen, dass das Maximum annähernd konstant bei einem Wert von 756 nm bleibt. Eine Ausnahme bildet Toluol, da ein neues Maximum bei 802 nm zu sehen und ebenfalls noch eine Bande bei 759 nm erkennbar ist. Ein genereller Trend ist insoweit erkennbar, als dass bei unpolaren Lösungsmitteln Banden bei längerer Wellenlänge erkennbar werden und bei polaren Lösungsmitteln bei kürzerer Wellenlänge. Da bei der Messung zur Einkapselung ein geringe bathochrome Verschiebung beobachtet wurde, kann davon ausgegangen werden, dass sich der Farbstoff in einer unpolaren Umgebung aufhält. Im Falle eines Vesikels wäre das der Bereich der Membran. Da der verwendete Farbstoff relativ unpolar ist und zwei aromatische Einheiten aufweist, war die Einlagerung in dem unpolaren Teil der Aggregate zu erwarten.

Die Hypothese, dass **IR 1** eingelagert wird und sich nicht an die Aggregate anlagert, wurde mithilfe von DLS-Messungen weiter untersucht. Eine Übersicht der durchgeführten DLS-Messungen ist in Abbildung

3.117 dargestellt. Hierbei wird die selbe Farbverteilung wie bei der vergleichenden UV/Vis-Messung verwendet.

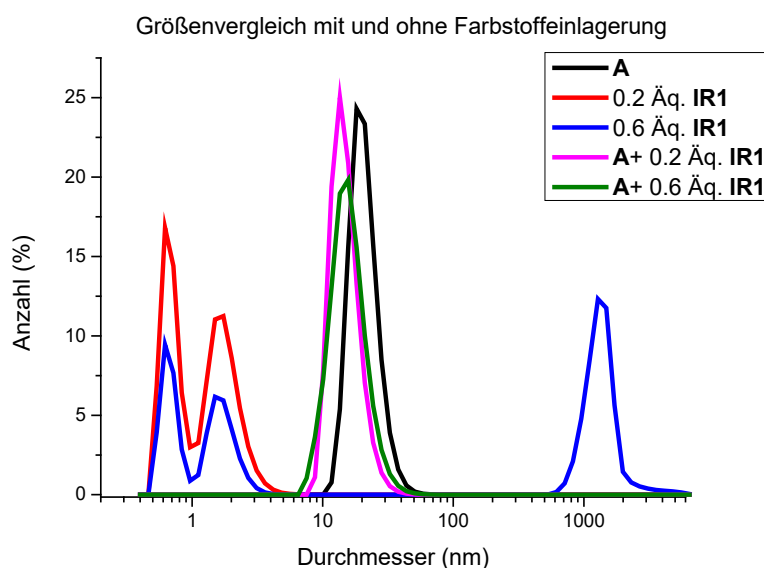


Abbildung 3.117: Vergleichende DLS Messung zur Bestimmung des hydrodynamischen Radius von **A**, **A + IR 1** und **IR 1** in einer 9:1-Mischung von Wasser und DMSO.

Vorweg ist festzuhalten, dass es sich sowohl bei **A** als auch bei **IR 1** um farbige Proben handelt, weswegen eine DLS-Messung mit dem verwendeten Laser fehlerbehaftet sein kann. In Blau und Rot ist **IR 1** bei den zwei unterschiedlich gewählten Konzentrationen dargestellt. Bei der niedrigeren Konzentration wurden Partikel mit einer Größe von ca. 1 nm gemessen. Bei höheren Konzentrationen sind auch Partikel im Bereich von über 1000 nm sichtbar. Bei den Aggregaten im Bereich von 1000 nm handelt es sich vermutlich um zusammengelagerte Moleküle **IR 1**, die kurz vor dem Ausfallen waren. Stand die Probe länger, konnte auch ein langsames Ausfallen des Farbstoffes **IR 1** beobachtet werden. Die Aggregate in Probe **A** besitzen einen mittleren Durchmesser von 21.1 nm (in Schwarz dargestellt). Durch die Zugabe von **IR 1** kommt es zu einer Verringerung des Durchmessers auf 15 – 16 nm. Auffällig ist hier, dass im Gegensatz zum UV/Vis-Spektrum keine signifikante Änderung zwischen 0.4 und 0.6 Äq. **IR 1** zu beobachten ist. Definitiv festhalten lässt sich, dass **IR 1** mit **A** aggregieren muss, da weder die sehr kleinen Partikel bei etwa 1 nm noch die großen bei ca. 1000 nm in den vermischten Proben zu beobachten sind. Dies bedeutet, dass eine Aggregation, die zum Präzipitieren der **IR1**-Moleküle führt, unterdrückt wird. Eine Anlagerung der Partikel von außen an die Hülle der Aggregate kann anhand dieser Messung ausgeschlossen werden, da die Vesikel dann größer werden müssten. Bei einer Einlagerung wäre zu erwarten, dass die Partikel annähernd gleich groß bleiben. Da der Farbstoff positiv geladen ist und die Moleküle des Aggregates freie Säuregruppen besitzen, die negativ geladen sind, könnten eventuell elektrostatische Effekte zu einer Kontraktion der Vesikel führen. Ein weiterer Effekt, der zu einer Verkleinerung der Vesikel führen kann, ist, dass durch die Einlagerung der

Farbstoffmoleküle die Vesikel ein Stück weit ihre Flexibilität verlieren und so in der Messung kleiner erscheinen.

Eine weitere denkbare Möglichkeit wäre, dass sich die Aggregatstruktur durch die Einlagerung der Farbstoffmoleküle signifikant geändert haben könnte. Dies ist aber aufgrund der geringen Größenänderung nicht zu erwarten. Um diesen Punkt trotzdem auszuschließen, wurden AFM-Messungen der Proben mit 0.6 Äq. **IR 1** und ohne **IR 1** durchgeführt.

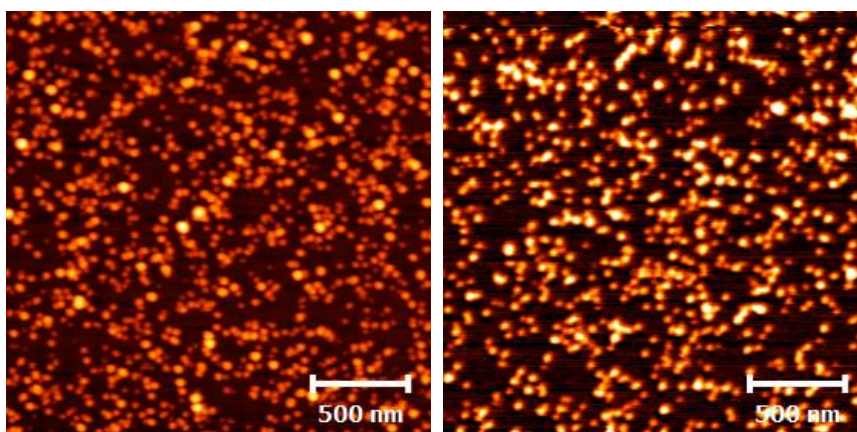


Abbildung 3.118: Höhenprofil der AFM-Aufnahmen von **A** ohne **IR 1** (links) und mit **IR 1** (rechts).

In Abbildung 3.118 sind die Höhenbilder der Struktur der Aggregate ohne **IR 1** (links) und mit **IR 1** (rechts) gezeigt. Wie zu sehen ist, bilden sich in beiden Fällen identische sphärische Partikel, die in der gleichen Größenordnung liegen. Daher kann die Bildung signifikant unterschiedlicher Aggregate ausgeschlossen werden.

3.7.2.5 Zusammenfassung: Aggregation von Molekül 106 in einer 9:1-Wasser-DMSO-Mischung

Es konnte gezeigt werden, dass durch die Zugabe von DMSO-Stammlösungen sowohl des Moleküls **106_ZW** als auch der Fe^{2+} - und Zn^{2+} -Komplexe zu Wasser stabile kolloidale Lösungen erhalten wurden. Die Größe der Aggregate konnte mittels DLS-, AFM- und TEM-Messungen bestimmt werden und variierte je nach System. Eine nachträgliche Änderung des pH-Wertes resultierte nach kurzer Zeit in der Präzipitation der Systeme. Die Zinkkomplexe bildeten vesikelartige Strukturen aus, in die erfolgreich der Farbstoff **IR 1** eingelagert werden konnte. Letzten Endes wurde die Löslichkeit des Moleküls **106** im Vergleich zu Molekül **100** in polaren Lösungsmitteln durch die Einführung von zwei Carbonsäurefunktionen signifikant gesteigert.

3.8 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Synthese von Molekülen, welche die nachfolgend gezeigten drei orthogonal schaltbaren Bindungsmotive in einem Molekül vereinen. Anschließend sollte das Aggregationsverhalten bei unterschiedlichen Bedingungen analysiert werden.

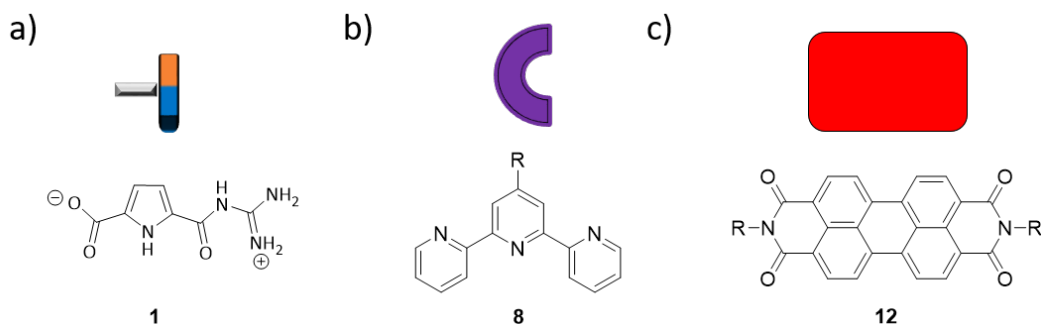


Abbildung 3.119: Übersicht der drei Bindungsmotive. a) zwitterionisches-, b) metallkoordinierendes- und c) π - π -Stapelungsbindungsmotiv.

Die zu Beginn der Arbeit stellvertretend für weitere durchgeführte Synthesen vorgestellten Syntheserouten lieferten wichtige Erkenntnisse darüber, in welcher Reihenfolge die entsprechenden Modifizierungen am Grundgerüst durchgeführt werden müssen, um die Stabilität der einzelnen Molekülbestandteile über die gesamte Reaktionssequenz gewährleisten zu können. So konnte z. B. eine ungewöhnlich hohe Stabilität der Schutzgruppen eines dibenzylgeschützten Ethylendiamin-Linkers festgestellt werden und eine gewisse Labilität der Thioetherverknüpfung in der Bay-Position bei Hydrogenolysen. Des Weiteren hat sich herausgestellt, dass die sogenannte Klick-Reaktion nur mit Einschränkungen für die Verknüpfung der einzelnen Bausteine verwendet werden kann. So lief diese mit starren Systemen nur sehr langsam ab, mit flexibleren Systemen hingegen schneller. Trotzdem musste die Klick-Reaktion mittels Mikrowelle durchgeführt werden, um eine Reaktion beobachten zu können. Als sehr zeitintensiv hat sich die Suche nach geeigneten Bedingungen zur Trennung der bei der Bromierung entstehenden Regioisomerenmischung herausgestellt.

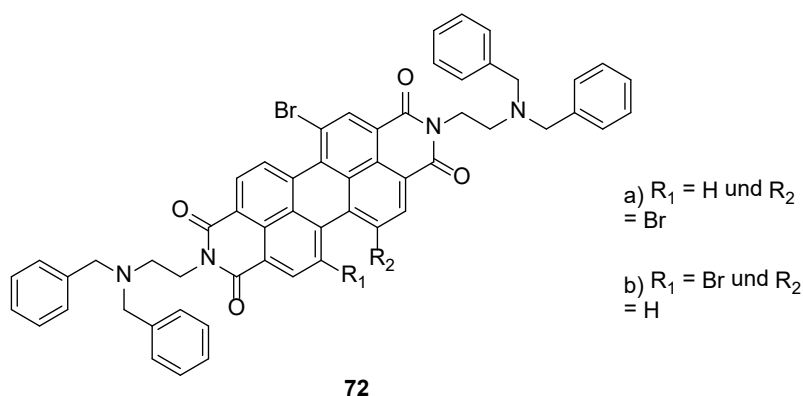


Abbildung 3.120: Molekülstruktur **72** und deren Regioisomere.

So konnten weder für Molekül **72** geeignete Trennbedingungen gefunden werden noch für nachfolgende Produkte aus der entsprechenden Reaktionssequenz. Letzten Endes konnte dieses Problem mit einer Debromierung mittels *tert*-Butyllithium zum Monobromid umgangen werden. Einen signifikanten Vorteil brachte die von *Sengupta* et al. im Jahr 2014 vorgestellte Route, mit der es möglich war, isomerenreines dibromiertes Perylenbisanhydrid im Multigramm-Maßstab herzustellen.^[77] Von diesem Zwischenprodukt ausgehend wurden erfolgreich die folgenden zwei Zielmoleküle synthetisiert.

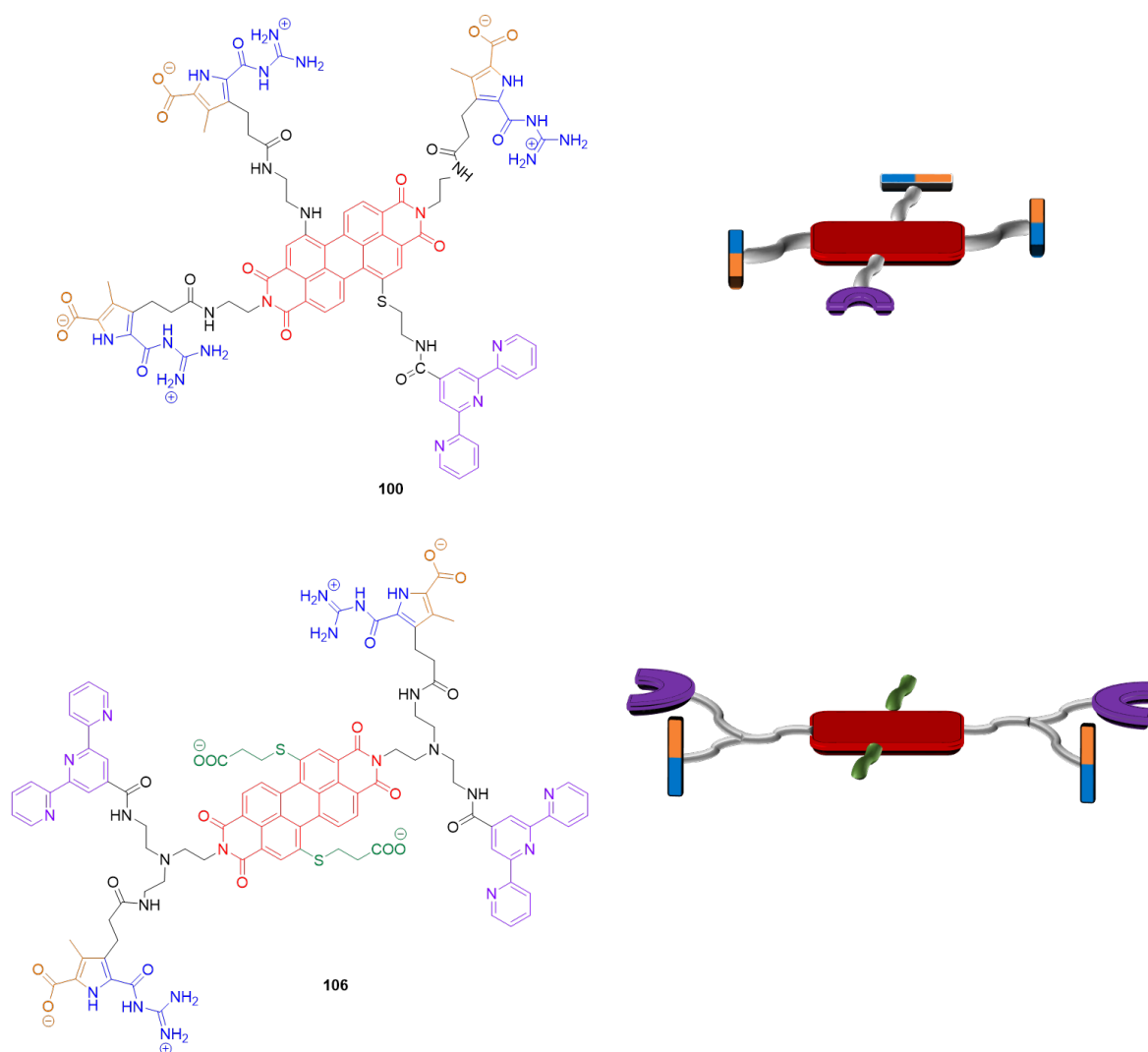


Abbildung 3.121: Übersicht über die beiden Zielmoleküle **100_ZW** und **106_ZW** und deren schematische Darstellung.

Im ersten Molekül waren drei zwitterionische- und ein metallkoordinierendes Bindungsmotiv mit einem PBI verknüpft und im zweiten Molekül zwei zwitterionische und zwei metallkoordinierende Bindungsmotive. Aufgrund der geringen Löslichkeit von Molekül **100** konnten lediglich Messungen in DMSO durchgeführt werden. Bei Molekül **106** war die Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln deutlich gesteigert, sodass nicht nur Messungen in DMSO, sondern auch in Wasser-DMSO-Mischungen im Verhältnis 9:1 durchgeführt werden konnten.

Molekül **100_ZW** zeigte in DMSO die Bildung netzwerkartiger Strukturen, wobei die meisten Stränge eine Höhe zwischen 1.5 – 2.5 nm aufwiesen bei einer mittleren Höhe von 2.11 nm (Abbildung 3.122).

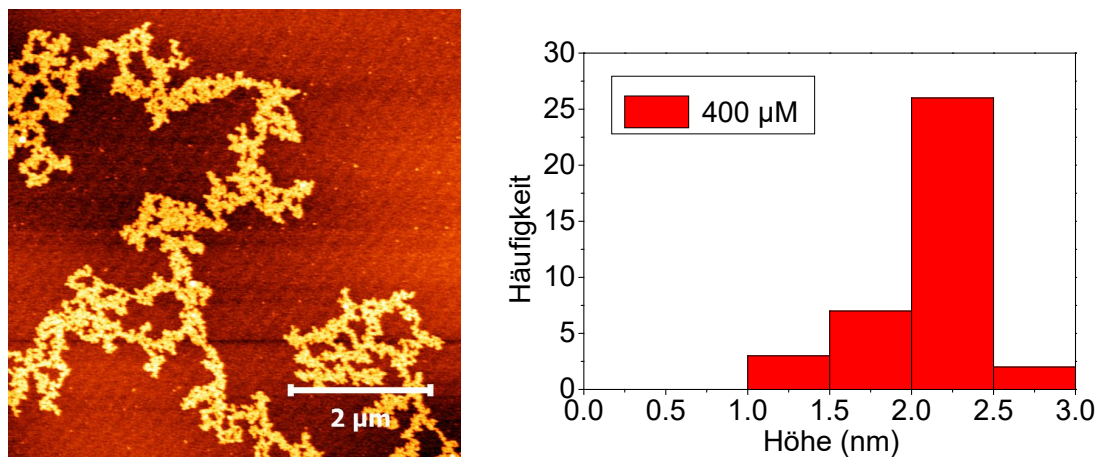


Abbildung 3.122: Zielmolekül **100_ZW** spincoated auf einer Mica-Oberfläche aus DMSO, $c = 400 \mu\text{M}$; gemessene Höhen als Histogramm dargestellt.

Um nachzuvollziehen wie die netzwerkartigen Strukturen genau aufgebaut sein könnten, wurden vergleichende Modellrechnungen für Stränge bestehend aus vier Molekülen durchgeführt. Dabei zeigte sich - ähnlich wie bei vorherigen Arbeiten - eine alternierende Stapel-Anordnung aus gepaartem Zwitterion und PBI als energetisch günstigste Variante. Zusätzlich konnte mittels der Modellrechnungen auch noch gezeigt werden, dass eine intermolekulare Dimerisierung der zwitterionischen Einheiten begünstigt war, wie in Abbildung 3.123 gezeigt.

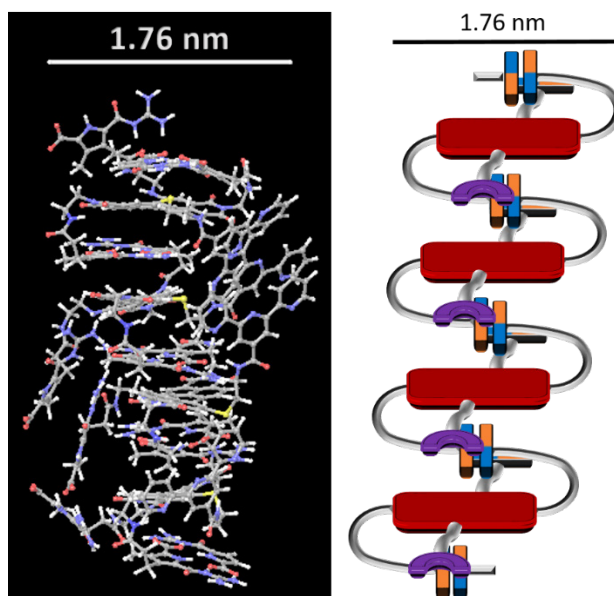


Abbildung 3.123: Optimierte Struktur einer Anordnung von vier Molekülen **100_ZW** und deren schematische Darstellung.

Die Modellrechnungen des energetisch günstigsten Konformers zeigten eine Breite von ca. 1.76 nm. Eine MD-Simulation eines Hexamers zeigte unter Bewegung eine dynamische Breite von 1.0 – 2.2 nm.

Diese Werte waren in guter Übereinstimmung mit der bestimmten Höhe bei AFM-Messungen. Daher wurde es als wahrscheinlich angesehen, dass die netzwerkartigen Strukturen in dieser Anordnung aufgebaut waren. Mittels Fluoreszenzverdünnungsreihe in Kombination mit AFM-Messungen bei den entsprechenden Konzentrationen konnte festgestellt werden, dass die aggregierte Spezies kaum noch eine Fluoreszenz aufweist, wohl aber die kleineren Aggregate.

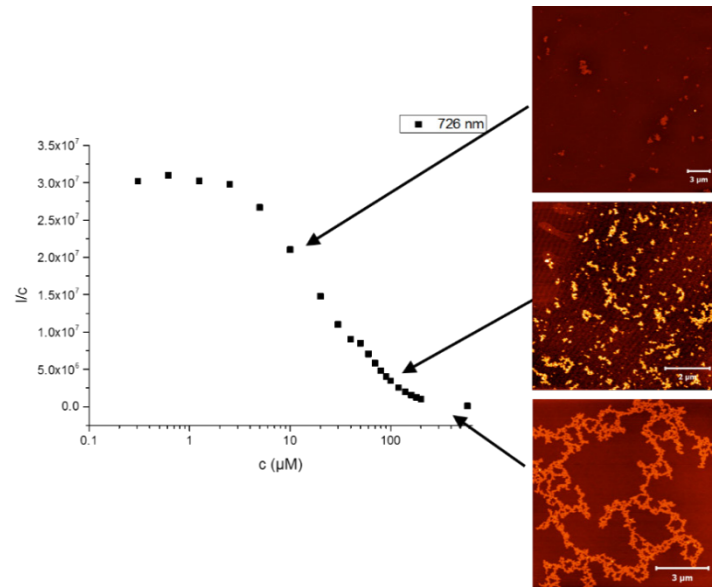


Abbildung 3.124: Fluoreszenz von **100_ZW** in Abhängigkeit der Konzentration und der gebildeten Aggregate (AFM) - von oben nach unten: $10 \mu\text{M}$, $100 \mu\text{M}$ und $400 \mu\text{M}$ aus/in DMSO.

Da die Bildung der netzwerkartigen Aggregate vorwiegend auf den ionischen Wechselwirkungen der zwitterionischen Bindungseinheiten beruhten, konnten diese durch Säure- und Basezugabe reversibel geschaltet werden. Dies konnte mittels AFM-Messungen gezeigt werden. So wurden die netzwerkartigen Strukturen durch Zugabe von Säure zerstört und konnten anschließend durch die Zugabe von Base regeneriert werden (Abbildung 3.125).

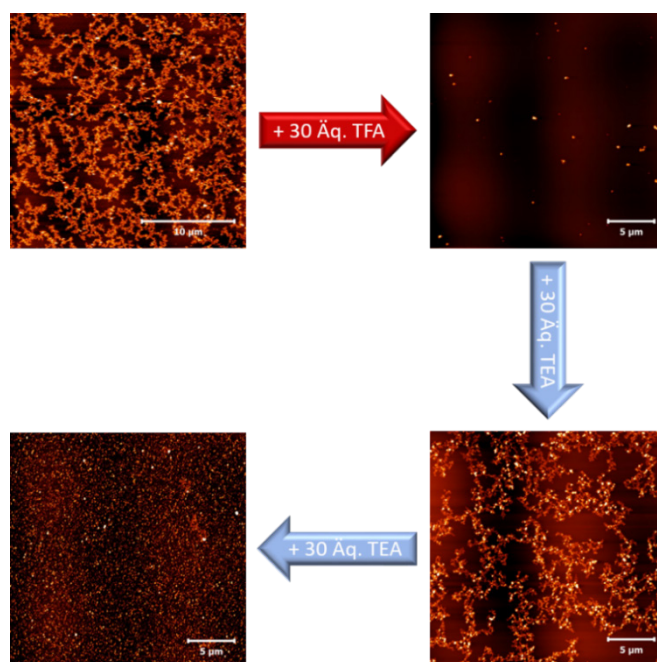


Abbildung 3.125: AFM-Aufnahmen zur Veranschaulichung der Säure-Base-Schaltbarkeit des Zielmoleküls **100** in DMSO mit der Säure Trifluoressigsäure und der Base Triethylamin.

Durch die Zugabe von Fe^{2+} -Ionen konnten Komplexe mit der Stöchiometrie 2:1 erhalten werden. Die bereits im zwitterionischen Zustand sichtbaren netzwerkartigen Strukturen wurden durch die Komplexierung der Fe^{2+} -Ionen mit bis zu 100 nm deutlich höher und die vorher sichtbare Feinstruktur verschwand, da es zur Ausbildung von Multilagen kam (Abbildung 3.126).

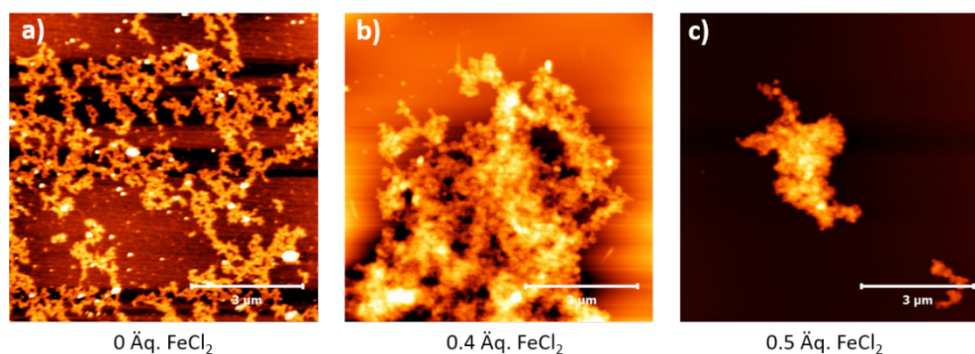


Abbildung 3.126: AFM-Aufnahmen der FeCl_2 -Titration zu **100_ZW**. a) 0 Äq. FeCl_2 , b) 0.4 Äq. FeCl_2 und c) 0.5 Äq. FeCl_2 .

Die Ergebnisse der Messungen mit der zwitterionischen Stufe des Moleküls **106** in DMSO waren sehr ähnlich, lediglich die exakten Dimensionen wichen etwas ab. Auch hier kam es zur Bildung netzwerkartiger Strukturen, obwohl lineare Aggregate erwartet wurden. Diese wurden wahrscheinlich durch das Zusammenlagern mehrerer Stränge erzeugt. Bei der protonierten Spezies + Fe^{2+} -Ionen kam es ebenfalls nicht wie erwartet zur Ausbildung von rein linearen, flachen Aggregaten, sondern zu sehr hohen. Dies hing vermutlich mit der Verwendung des flexiblen Linkers zusammen. Wurden zu der zwitterionischen-Lösung Fe^{2+} -Ionen gegeben, kam es zur Bildung sphärischer Partikel mit einer Größe von 2 bis 6 nm, die sich wiederum zu noch größeren Aggregaten zusammenlagerten. (Abbildung 3.127).

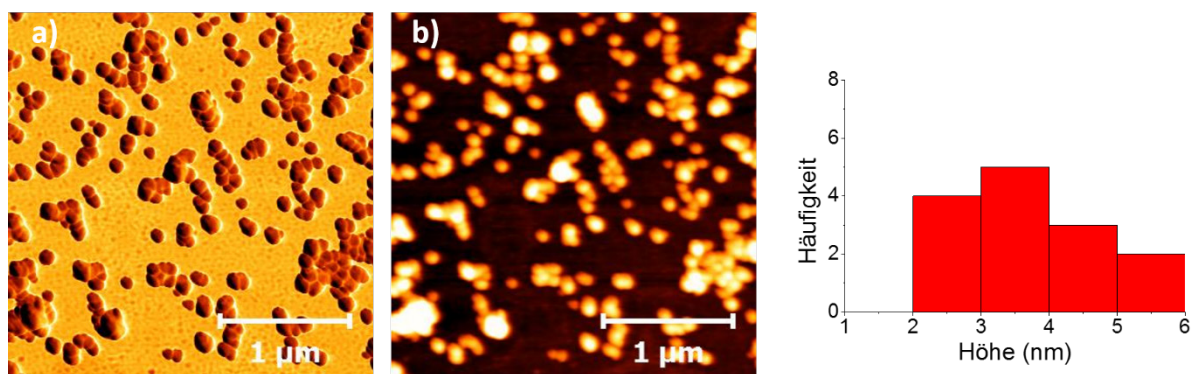


Abbildung 3.127: AFM-Aufnahmen von **106_ZW** + FeCl_2 in DMSO im Detail; a) Phasenbild, b) Höhenbild und c) Histogramm.

In diesem Fall wurde als mögliche Erklärung für die Bildung sphärischer Partikel gegeben, dass sowohl die zwitterionische Dimerisierung als auch die Metallkomplexierung intramolekular ablief. Eine solche monomere Einheit könnte sich dann, stabilisiert durch π - π -Stapelwechselwirkungen, zu einem Multimer zusammengelagert haben, wie in der folgenden Abbildung gezeigt.

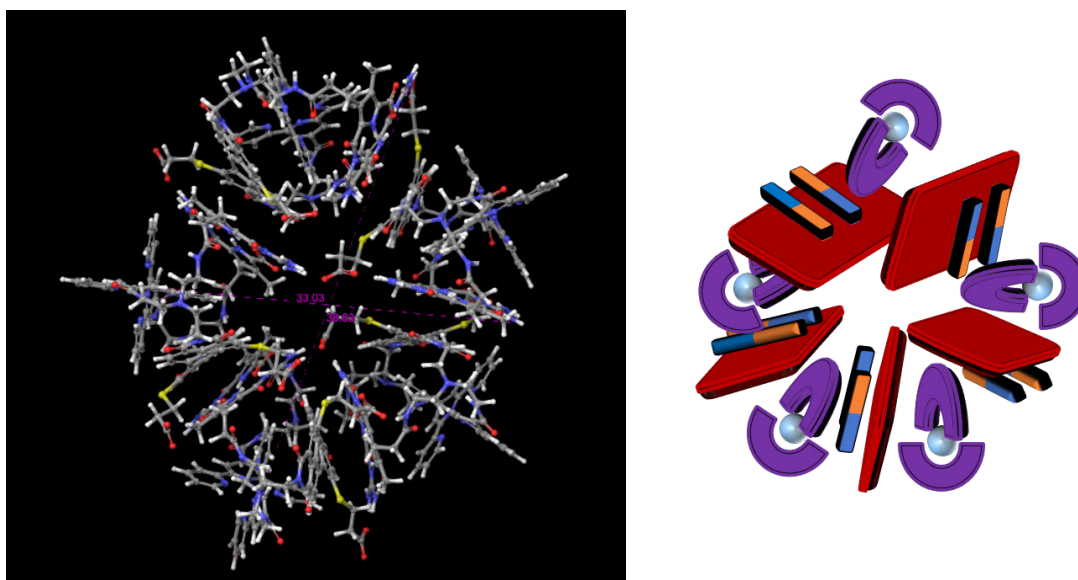


Abbildung 3.128: Optimierte Aggregatstruktur eines runden Aggregates bestehend aus fünf Molekülen **106**.

Bei der Zugabe einer DMSO-Stammlösung von **106_ZW** in Wasser kam es zur Ausbildung kolloidaler Systeme. Untersucht wurden hier Systeme mit einer Konzentration kleiner/gleich $200\ \mu\text{M}$ in einer 9:1 Wasser-DMSO-Mischung. Die Stabilität der kolloidalen Lösung wurde mittels DLS-Messung überprüft. Die mittlere Größe der Aggregate bei einer Konzentration von $200\ \mu\text{M}$ lag zwischen 37.8 und 44.4 nm. Diese änderte sich innerhalb von zehn Tagen nicht mehr signifikant und konnte daher für diesen Zeitraum als stabil angesehen werden. Eine nachträgliche Verdünnung der hergestellten kolloidalen Lösung hatte keine Auswirkung mehr auf die Aggregatgröße. Diese ließ sich jedoch beeinflussen, wenn eine andere Stammlösungskonzentration verwendet wurde.

Mittels AFM- und TEM-Messungen konnten bei einer Konzentration von 200 μM sphärische Partikel mit einem Durchmesser von 12 - 28 nm und einer Höhe von bis zu 24 nm festgestellt werden.

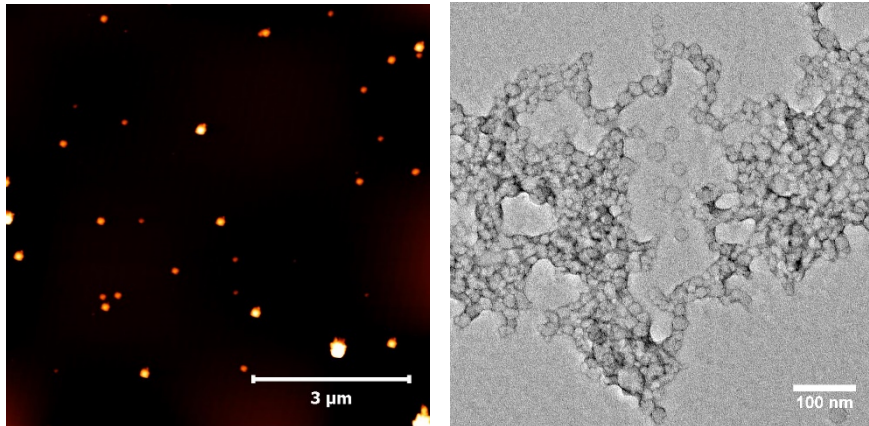


Abbildung 3.129: AFM-Aufnahme (links) und TEM-Aufnahme (rechts) von **106** bei $c = 200 \mu\text{M}$ in einer 9:1-Mischung von Wasser und DMSO.

Die Bildung der sphärischen Partikel wurde in Anlehnung an die Literatur damit erklärt, dass es im wässrigen Medium durch die starken hydrophoben Wechselwirkungen zur Ausbildung von primären Stapeln kam. Diese können sich dann zufallsmäßig zusammengelagert und so sphärische Partikel ausgebildet haben. Dabei könnten die zusätzlichen Wechselwirkungen der anderen Bindungsmotive stabilisierend gewirkt haben. Wurde der pH-Wert der kolloidalen Lösung auf 6.1 eingestellt, sodass vollständig die zwitterionische Spezies vorlag, bildeten sich schnell größere Aggregate aus, die bereits nach 1 - 2 Stunden ausfielen.

Wurde die DMSO-Stammlösung mit Fe^{2+} -Ionen versetzt und anschließend mit Wasser vermischt, kam es ebenfalls zur Bildung sphärischer Partikel. Allerdings waren diese laut AFM-Messung deutlich kleiner als die ohne Fe^{2+} -Ionen. Als möglicher Grund hierfür wurde angenommen, dass durch die zusätzlich eingebrachten Ladungen der Metallionen auch kleinere Aggregate im polarem Medium stabil waren.

Eine Besonderheit zeigte die Verwendung von Zn^{2+} -Ionen auf. Die mit Zn^{2+} -Ionen hergestellten Partikel wiesen nur noch eine mittlere Größe von etwa 11.8 nm auf (Abbildung 3.130).

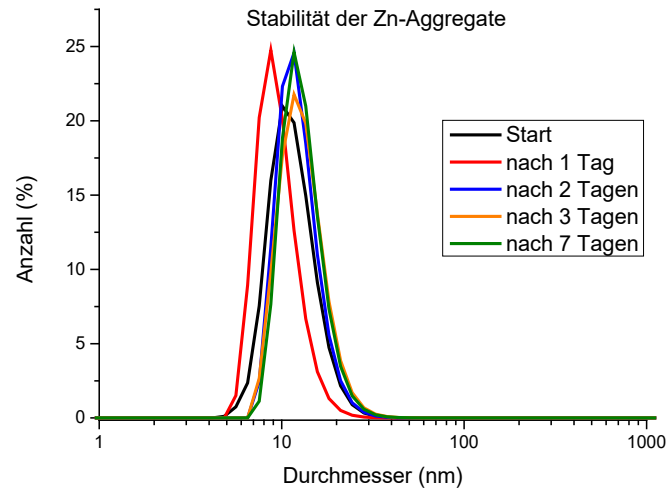


Abbildung 3.130: DLS-Aufnahmen zur Überprüfung der Stabilität des kolloidalen Systems bestehend aus **106** und 1. Äq. ZnCl_2 in einer 9:1-Mischung von Wasser und DMSO.

Des Weiteren konnten für diese Aggregate mittels AFM-Messungen Hinweise auf die Bildung von Vesikeln gefunden werden, wie am Profil des Höhen- und des Phasenbildes der folgenden Abbildung zu sehen ist. So zeigt das Phasenbild, dass der Rand relativ starr war, aber der innere Bereich vergleichsweise weich.

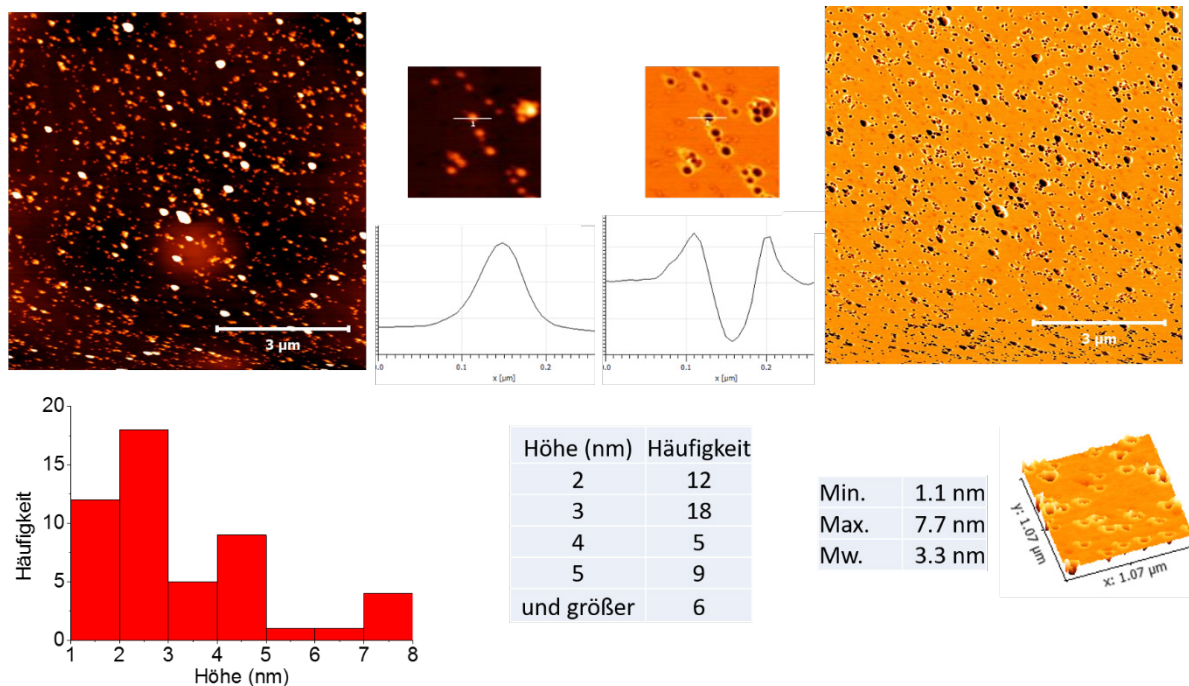


Abbildung 3.131: Übersicht über die AFM-Bilder von Molekül **106** + 1 Äq. ZnCl_2 bei $c = 50 \mu\text{M}$ aus Wasser/DMSO 9:1; spincoated auf eine Mica-Oberfläche. Höhenbild (links) und Phasenbild (rechts).

Im nächsten Schritt wurde gezeigt, dass es möglich war, einen unpolaren IR-Farbstoff (3,3'-Diethylthiatricarbocyaniniodid) in die Vesikel einzulagern. Dazu wurde dieser in DMSO gelöst, mit einer Stammlösung des Moleküls **106** + ZnCl_2 vermischt und anschließend in Wasser gegeben. Mittels UV/Vis-Spektroskopie konnte eine deutliche Änderung der Absorption sowie eine bathochrome Verschiebung bei etwa 790 nm beobachtet werden (Abbildung 3.132).

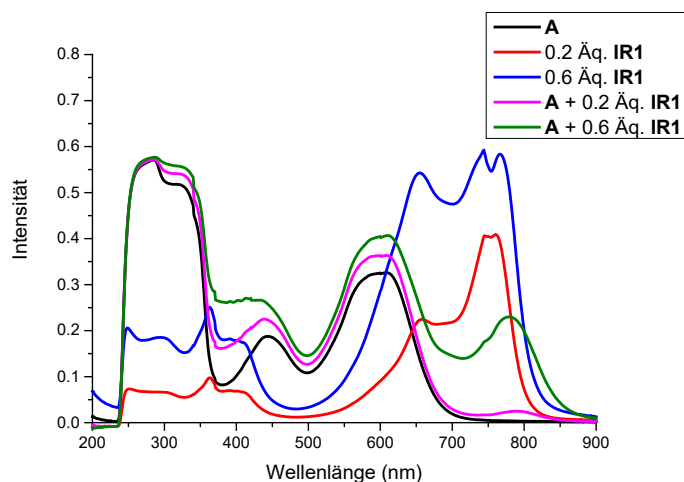


Abbildung 3.132: UV/Vis-Spektren der einzelnen Proben im Vergleich.

Die bathochrome Verschiebung wurde als Indiz dafür gewertet, dass sich der Farbstoff in einer etwas weniger polaren Mikroumgebung des Systems aufhielt, wie es aufgrund seiner eigenen Polarität auch zu erwarten war. Mittels DLS-Messungen war nur eine geringe Größenänderung der Aggregate auszumachen. Gleichzeitig fiel die Vergleichsprobe mit dem reinen Feststoff nach und nach aus, wofür es bei der Probe mit Molekül **106** keinen Hinweis gab (Abbildung 3.133).

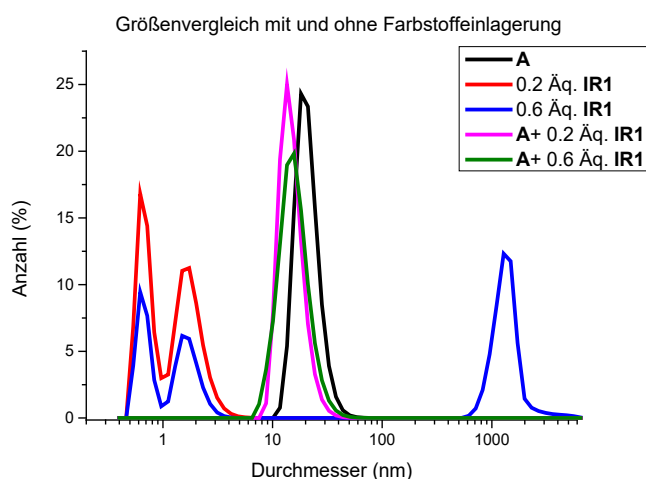


Abbildung 3.133: Vergleichende DLS Messung zur Bestimmung der hydrodynamischen Radien von **A**, **A + IR 1** und **IR 1**.

Mittels AFM-Messungen waren keine unterschiedlichen Aggregate zu sehen. Daher wurde davon auszugehen, dass der Farbstoff eingelagert wurde.

Somit konnten erfolgreich zwei Moleküle synthetisiert werden, die aus einer Kombination von drei orthogonal schaltbaren Bindungsmotiven bestanden. Die Aggregation der Moleküle in DMSO und im zweiten Fall auch in einer 9:1-Wasser-DMSO-Mischung wurde untersucht. In DMSO wurde sowohl die Schaltbarkeit mittels Säure-Base-Zugabe als auch die Änderung der Aggregation durch Zugabe von Metallionen mit beiden Systemen gezeigt. Es wurden Modelle entwickelt, die die vorliegenden Aggregate erklären konnten und zu den experimentell gemessenen Dimensionen passten.

4 Summary

The aim of this work was the syntheses of molecules which combine the three orthogonal switchable binding motifs presented below. Afterwards the aggregation behaviour under different conditions should be analysed.

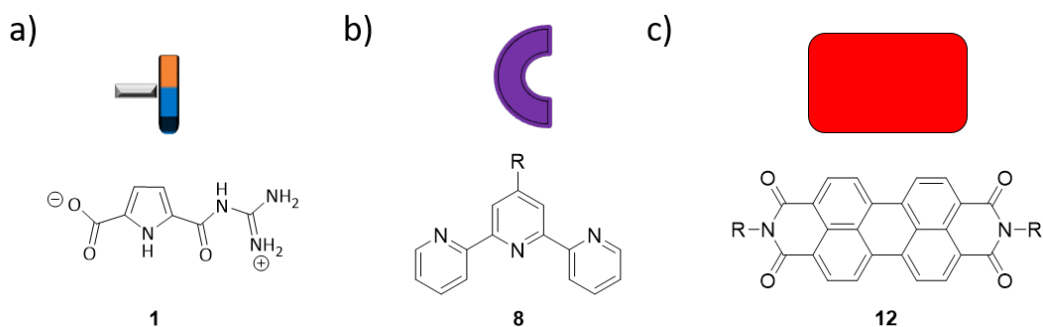


Figure 4.1: Overview of the three binding motifs. a) zwitterionic, b) metal coordination and c) π - π -stacking motif.

At the beginning of this work several representative syntheses were shown, which gave important findings about the order in which the modifications at the scaffold should be done to guarantee the stability of all parts of the molecule during the whole synthesis route. It could be shown that the protective groups of the dibenzyl protected ethylene diamine linker are quite stable and that the thioether at the bay position is quite unstable against hydrogenolysis. Furthermore, it could be shown that a click reaction could be used only with limitations for the connection of the single building blocks. It seemed that this reaction type proceeds very slowly with rigid systems and more quickly with more flexible ones. Nevertheless, in these cases microwave assistance was necessary to observe click type reactions. The search for separation conditions for the regioisomeric mixture after the bromination was identified as very time-consuming.

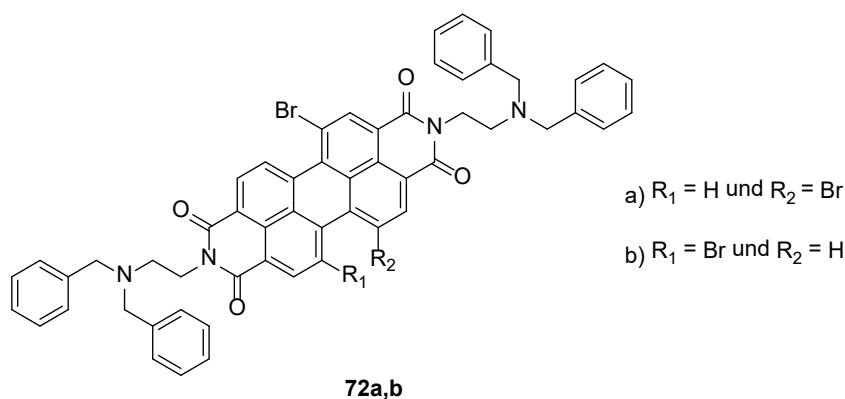


Figure 4.2: Molecule **72** and its regioisomers.

Summary

No suitable separation conditions could be found for molecule **72a,b** or any following products of the corresponding reaction sequence. In the end, the problem could be avoided by debromination with *tert*-butyllithium to the mono bromide.

A significant advantage was achieved through the synthesis route presented by *Sengupta et al.* 2014. With this route, it was possible to synthesise isomerically pure brominated perylenetetracarboxylic dianhydride on a multigram scale.^[77] Starting from this intermediate the following two final products could be synthesised.

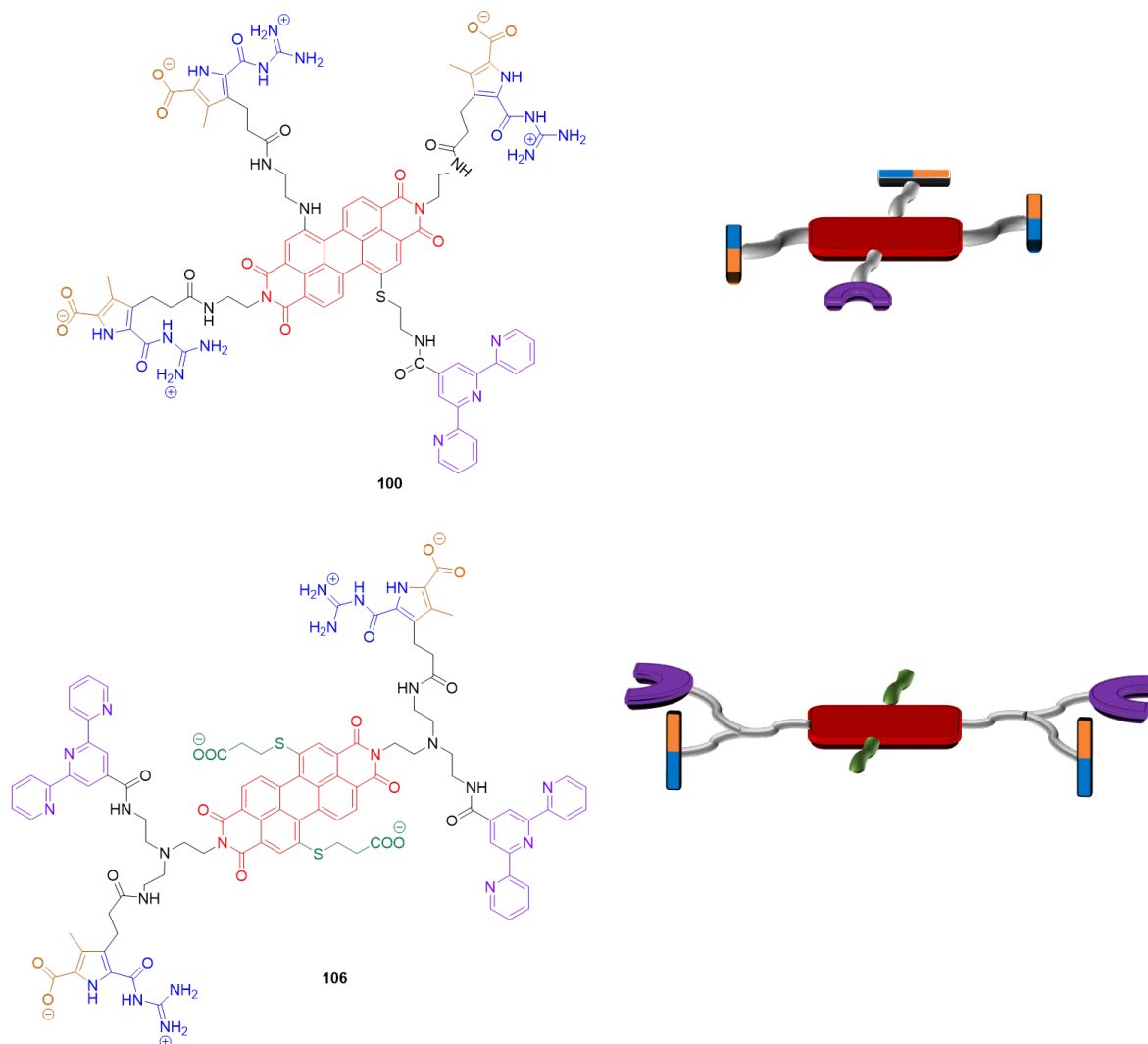


Figure 4.3: Overview of the two final compounds **100_ZW** and **106_ZW** and their schematic representation.

The first molecule combines three zwitterionic and one metal coordination binding motif with one PBI and the second molecule two zwitterionic and two metal coordination binding motifs, respectively. Because of the low solubility of **100**, measurements could only be performed in DMSO. The solubility of molecule **106** in polar solvents was much better. That is the reason measurements could not only be performed in DMSO, but in water DMSO mixtures with a ratio of 9:1.

Molecule **100_ZW** showed the formation of network-like structures in DMSO where most strands showed a height between 1.5 and 2.5 nm with an average height about 2.11 nm (Figure 4.4).

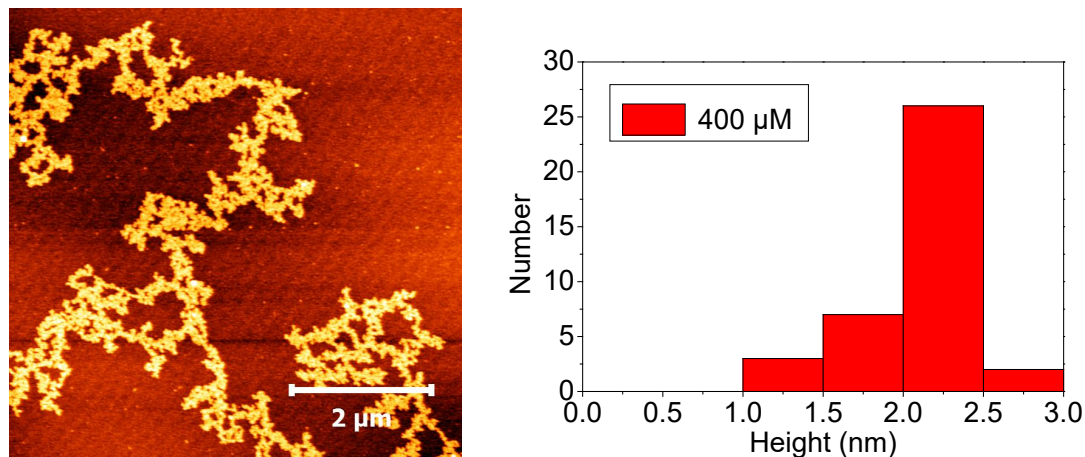


Figure 4.4: AFM-measurements of the final molecule **100_ZW** spin coated on a mica-surface; $c = 400 \mu\text{M}$ (DMSO); measured heights shown in a histogram.

Calculations were performed to gain an insight into how the network-like structures could be build up. These calculations were done with several comparable strands consisting of four molecules. They showed, akin to previous work, that an alternating stack between the paired zwitterionic dimer and PBI has the lowest energy. Additionally, it could be shown that the intermolecular dimerization of the zwitterionic units is energetically favourable, as shown in Figure 4.5.

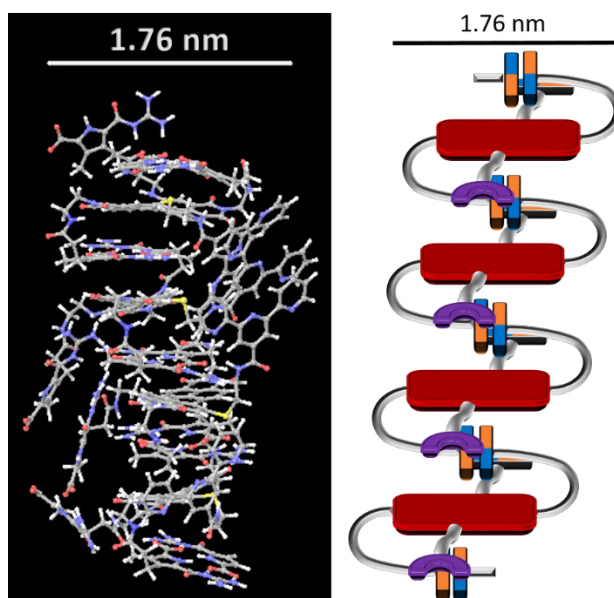


Figure 4.5: Optimized structure of four molecules **100_ZW** and the schematically representation.

The model calculation of the energetic lowest conformer showed a width of about 1.76 nm. A MD-simulation of a hexamer showed a dynamic width under motion in the range of 1.0 to 2.2 nm. These values were in good agreement with the measured height in AFM-images. Therefore, it was supposed

Summary

that the network-like structures were formed like this. With a combination of results from a fluorescence dilution series and AFM-measurements it could be shown that the bigger aggregates showed nearly no fluorescence but the smaller ones did.

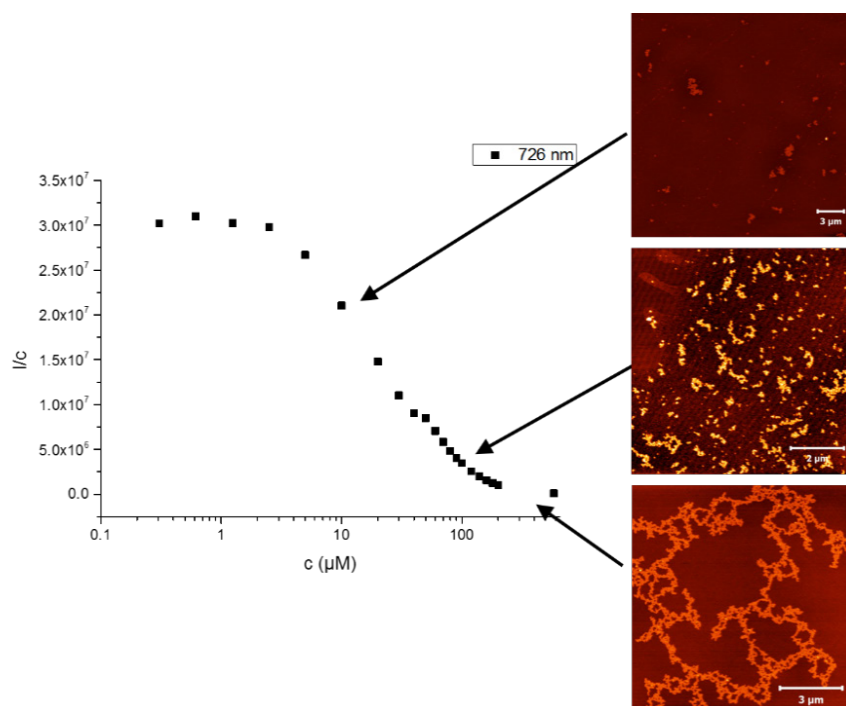


Figure 4.6: Fluorescence spectra of **100_ZW** in dependence of the concentration and the formed aggregates (AFM) – from up to below: 10 μM , 100 μM and 400 μM (DMSO).

As the formation of the network-like aggregates is mostly dependent on the ionic interactions of the zwitterionic binding motifs, they could be switched reversibly by adding acid or base. This could be shown with AFM-measurements. The network-like structures could be broken down by adding acid and regained after adding the same amount of base (Figure 4.7).

Summary

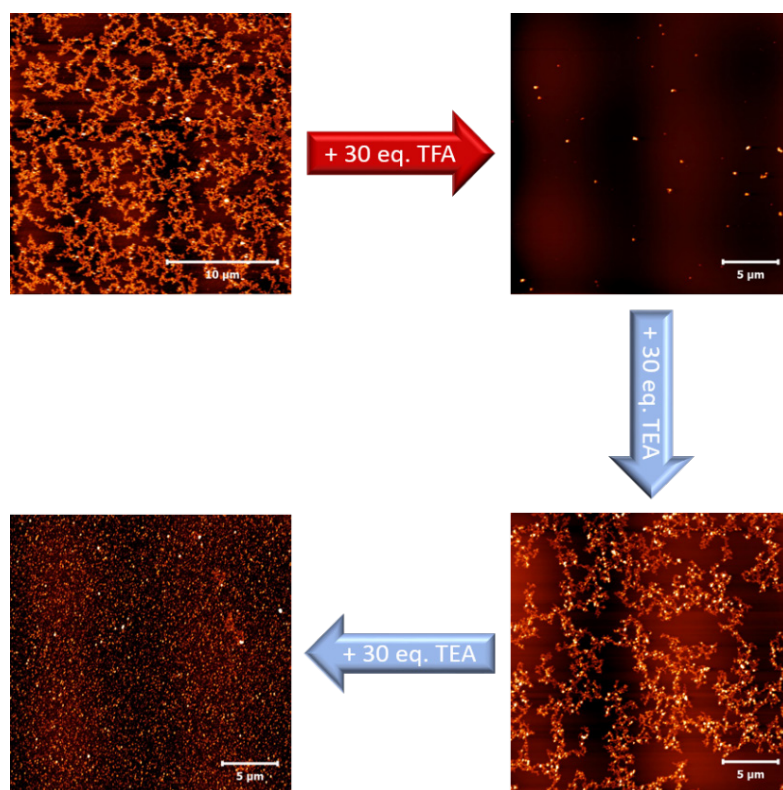


Figure 4.7: AFM-measurements to show the acid-base-switching of the final molecule **100** in DMSO with the acid trifluoroacetic acid and the base triethylamine.

Through the addition of Fe^{2+} -Ions complexes of the stoichiometry 2:1 were formed. The complexes which already form network-like structures in the zwitterionic state get much higher, up to 100 nm, and the formerly visible fine structure got lost because of the formation of multilayers (Figure 4.8).

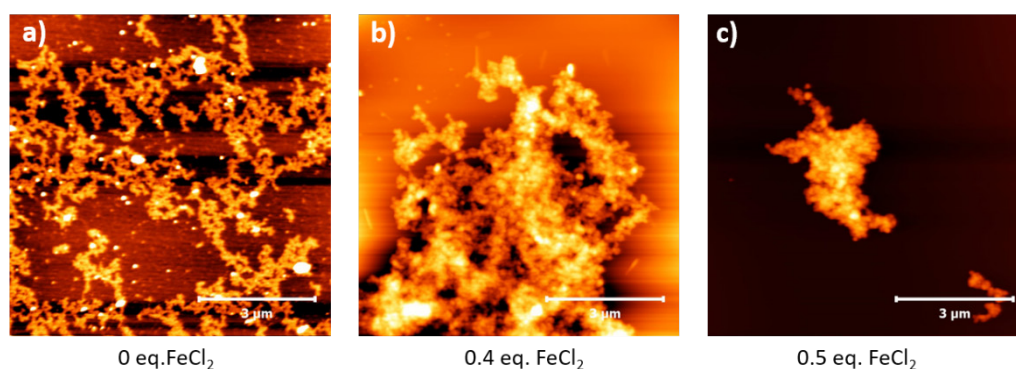


Figure 4.8: AFM-pictures of a FeCl_2 -titration of **100_ZW**. a) 0 eq. FeCl_2 , b) 0.4 eq. FeCl_2 and c) 0.5 eq. FeCl_2 .

The results of the measurements with the zwitterionic version of molecule **106** in DMSO were very similar, only the exact dimensions varied slightly. Again, network-like structures were formed although linear aggregates could be expected. These were probably formed through the combination of several linear strands. The protonated version + Fe^{2+} -ions didn't form as expected, only linear aggregates were seen, albeit very high ones. Most likely, this was due to the use of an overly flexible linker. After

addition of Fe^{2+} -ions to the zwitterionic solution, spherical particles were formed with a size of 2 to 6 nm, which combined to form even bigger aggregates (Figure 4.9).

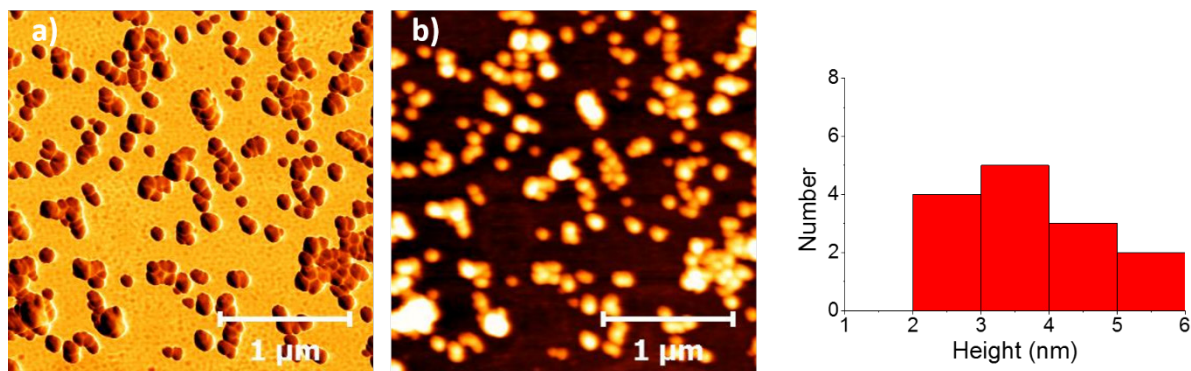


Figure 4.9: AFM-measurements of **106_ZW** + FeCl_2 in DMSO shown in detail; a) phase image, b) height image and c) histogram.

In this case the following possible explanation was suggested for the formation of the spherical particles - both binding motifs, the zwitterionic one and the one for metal complexation, formed intramolecular dimers. A monomer like this could maybe form, stabilized through π - π -interactions, a multimer like shown in the following figure.

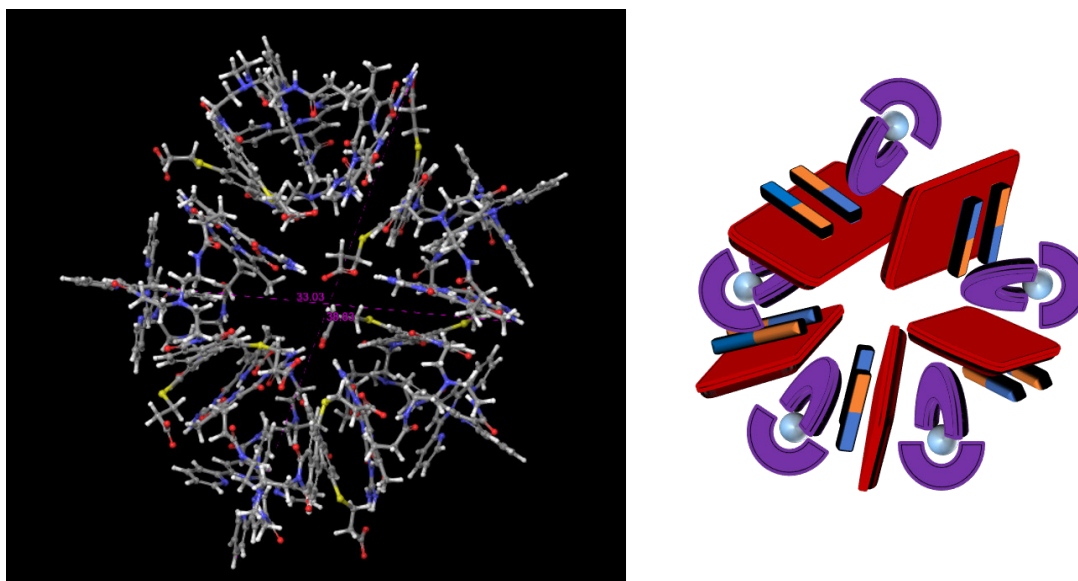


Figure 4.10: Optimised structure of a spherical aggregate consisting of five molecules **106**.

Through the addition of the DMSO stock solution of **106_ZW** into water, a colloidal system was formed. Measurements were performed for concentrations smaller or equal to 200 μM in a 9:1 mixture of water and DMSO. The stability of the system was controlled with DLS-measurements. The average size of the aggregates was between 37.8 and 44.4 nm. There was nearly no change of the size observed for ten days. Therefore the colloidal system was thought to be stable. A dilution of the colloidal solutions showed no effect on the size of the aggregate, however it could be influenced by using a lower concentration in the DMSO stock solution for the formation of the colloidal system.

Summary

With the help of AFM- and TEM-measurements, the size of the spherical particle formed could be measured to be of a diameter of 12 – 28 nm and a height up to 24 nm.

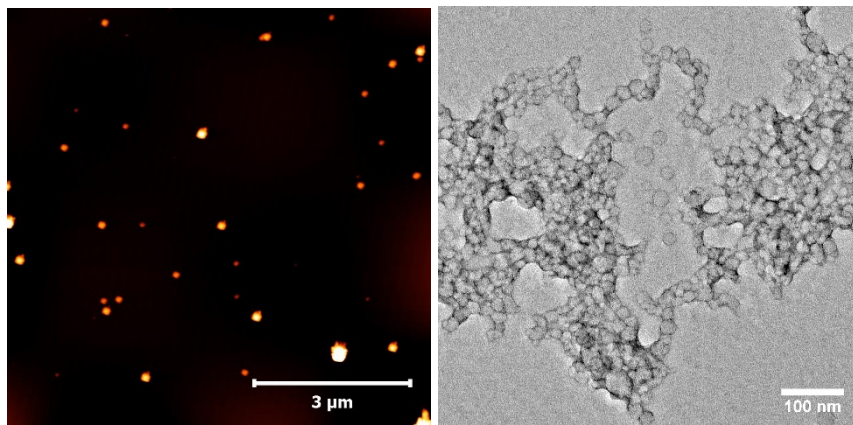


Figure 4.11: AFM-Image (left) and TEM-Image (right) of molecule **106** at $c = 200 \mu\text{M}$ in a 9:1 mixture of water and DMSO.

The formation of the spherical particles was explained, in accordance to literature, that through the strong hydrophobic interactions in aqueous media primary stacks were formed. These primary stacks combined themselves by chance into spherical particles. Additional stabilisation might come from the interactions of the other binding motifs. When the pH-value was adjusted to 6.1 to get complete conversion to the zwitterionic species, a rapid formation of larger aggregates was observed, resulting in precipitation after 1 – 2 hours.

After adding Fe^{2+} -ions to the zwitterionic DMSO stock solution and mixing with water, spherical particles were again observed. This time however, the particles were significantly smaller than without Fe^{2+} -ions according to AFM-images. One possible reason for this was that through the resulting additional charges smaller aggregates might be stable in a polar medium. The use of Zn^{2+} -ions showed a special feature, whereby the aggregates showed only an average height of about 11.8 nm (Figure 4.12).

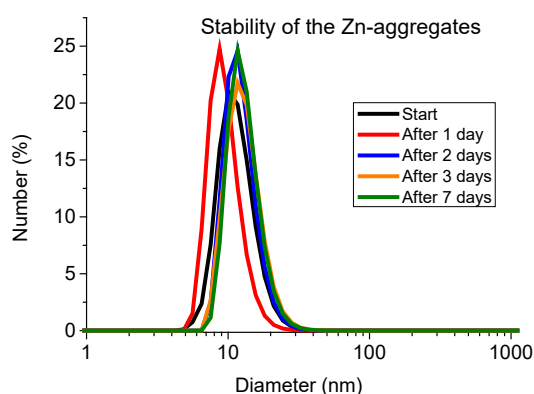


Figure 4.12: DLS-measurements to control the stability of the colloidal system consisting of **106** and 1. eq. ZnCl_2 in a 9:1 mixture of water and DMSO.

Summary

Furthermore, the height and phase image of the AFM-measurements showed some hints for the formation of vesicles. The phase image showed a hard border in comparison to the softer inside which is a hint for the formation of soft vesicles.

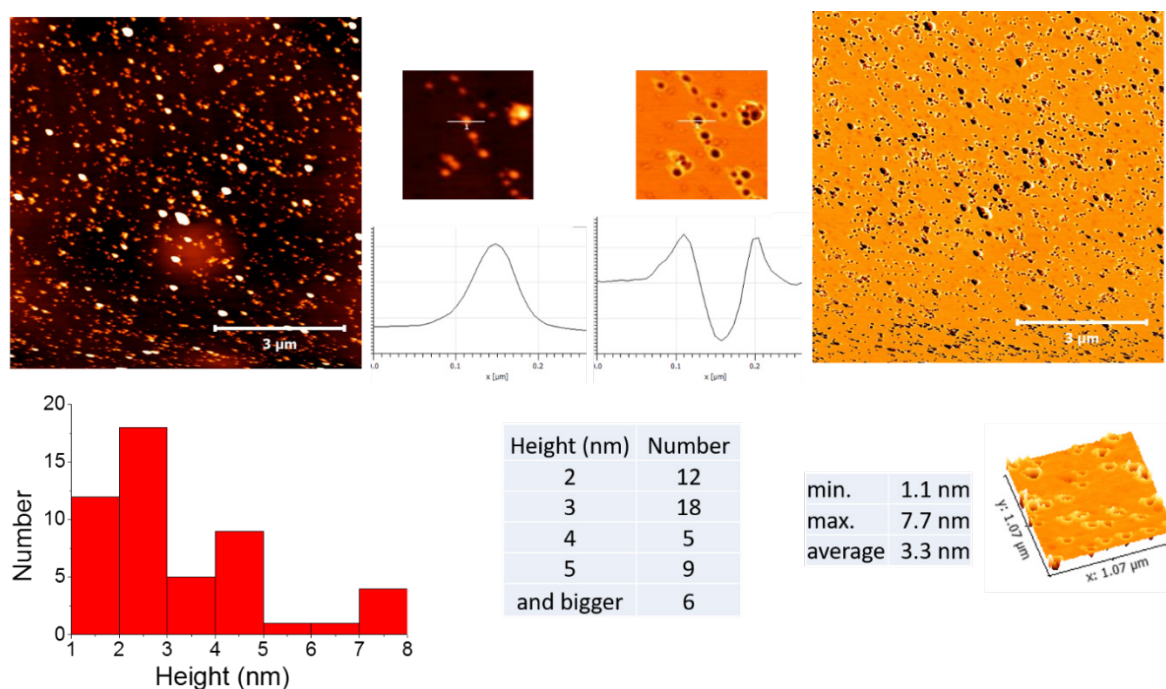


Figure 4.13: Overview of the AFM images from **106** + 1 eq. ZnCl_2 at $c = 50 \mu\text{M}$ (water/DMSO 9:1); spin coated on a mica surface. Height image (l) and phase image (r).

In the next step it was shown that it is possible to load an unpolar IR dye (3,3'-Diethylthiatricarbocyaniniodide) into the vesicles. For that, the dye was solvated in DMSO and mixed with a stock solution of molecule **106** + ZnCl_2 . Afterwards, this solution was added into water to form a colloidal system. With UV/Vis spectroscopy it was possible to observe a significant change in the absorption and a bathochromic shift at 790 nm (Figure 4.14).

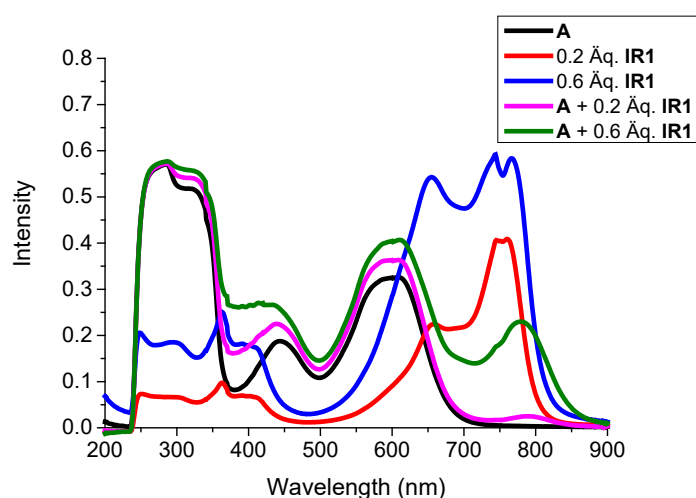


Figure 4.14: UV/Vis spectra of the single samples in comparison.

Summary

The bathochromic shift was seen as a hint that the dye was in a less polar micro environment within the colloidal system. This was expected because of its own polarity. DLS measurements showed only a very small change in the particle size. At once the sample with the pure dye precipitated. The sample with **A + IR 1** showed no evidence for precipitation (Figure 4.15).

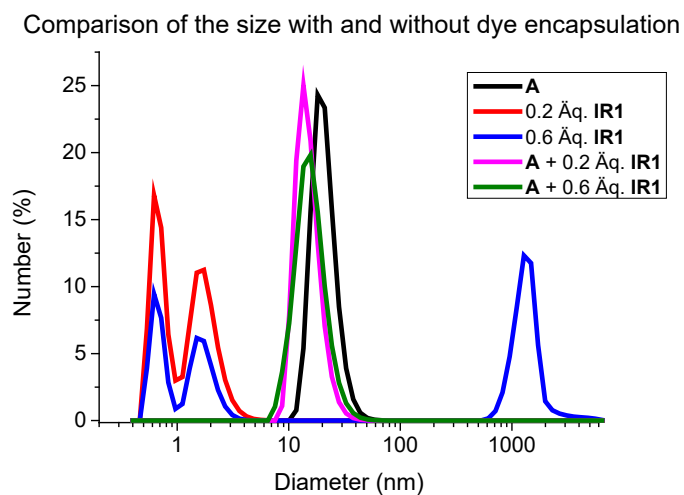


Figure 4.15: Comparison of the aggregate size of the different samples. **A**, **A + IR 1** and **IR 1**.

Additionally, AFM-measurements did not show the formation of any different aggregates. Therefore, the final assumption is that the dye was loaded into the vesicle.

In this way, it was possible to synthesize molecules which consist of combinations of three orthogonally switchable binding motifs. The aggregation behaviour was investigated in DMSO and in a water-DMSO mixture of the ratio 9:1. In DMSO the switchability could be shown by adding acid or base or by adding and removing metals. Finally, models were developed which could explain the observed aggregate formation and their experimentally measured dimensions.

5 Experimenteller Teil

Chemikalien und Lösungsmittel

Alle kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

Technische Lösungsmittel wurden teilweise durch Destillation gereinigt. Dichlormethan und THF wurden, falls getrocknet benötigt, mittels Calciumchlorid vorgetrocknet, anschließend mehrere Stunden über Natrium mit Benzophenon als Indikator refluxiert und danach abdestilliert. Die Trocknung von DMF und DMSO erfolgte mittels Refluxieren über einer Calciumhydrid-Suspension und anschließender Lagerung über einem Molekularsieb. Wasser für spektroskopische Untersuchungen wurde mittels eines MicroPure Wasseraufbereitungssystems der Firma TKA aus VE Wasser erzeugt. Für spektroskopische Untersuchungen in DMSO wurde von Acros Organics erhältlich „DMSO für Spektroskopie“ verwendet.

Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Aufnahme der AFM-Bilder erfolgte im Semikontakt-Modus mit einem Innova AFM-Kontroller und einem Innova Rasterkraftmikroskop der Firma Veeco mit N-dotierten Silicon Cantilevern (AC160TS OLYMPUS). Es wurden jeweils 6 μL der zu messenden Lösung auf eine frisch abgezogene Mica-Oberfläche gegeben und mittels zehnminütigem spincoating bei 60 rps aufgetragen. Die Analyse der Messdaten erfolgte mit dem Programm Gwyddion 2.42.

Molekulare Modellrechnungen (MM)

Software: Schrödinger Maestro Versionen 9.5, 10.4, 11.0

Module: MacroModel 10.1, 11.4 und Desmond 3.5

Die Berechnungen mit MacroModel basierten auf dem OPLS 2005 Kraftfeld im MM-GBSA - Lösungsmittelmodell für Wasser oder beziehungsweise DMSO. Der Terpyridin-Eisen-Komplex wurde von Martin Ehlers mittels DFT-D3 Methodik (B3LYP-D3/6-31G(d)) optimiert. Für die anschließenden Kraftfeldoptimierungen wurde der Komplex in die Strukturen eingebaut, das Metallion entfernt und die Atomkoordinaten eingefroren. Die Konformationssuchen wurden mit maximal $25 \cdot 10^5$ Iterationsschritten und einem Konvergenzmaximum von 0.05 kJ/mol durchgeführt.

Bei den MD-Simulationen mit Desmond wurde das Aggregat in eine orthorhombische Lösungsmittel-Box mit einer Entfernung von 5 Å zu den Rändern hin platziert. Die Box wurde daraufhin mit Lösungsmittelmolekülen gefüllt. Die Minimierung erfolgte mit maximal 2000 Schritten und einer Konvergenzgrenze von 1.0 kcal/mol/Å. Anschließend wurde ein Zeitraum von 1.2 ns mit einer Trajektorie von 4.8 und einer Energie von 12 kcal/mol simuliert. Es wurde eine konstante Temperatur

und ein konstanter Druck vorgegeben (NPT). Die Temperatur wurde entsprechend der Angabe im Text gewählt, sowie ein Druck von 1.01325 bar verwendet.

Massenspektrometrie (MS)

Es wurden die folgenden drei Geräte der Firma *Bruker* verwendet:

- Bruker amaZon SL (ESI + APCI)
- Bruker maxis 4G (ESI)
- Bruker autoFlex Speed (MALDI)

Für die ESI- und APCI-Messungen wurde eine Konzentration von 1 – 10 μM verwendet. Für die MALDI-Messungen wurden die beiden Matrices DCTB und DHB mit einer Konzentration von 5 mg/mL in Dichlormethan bzw. einem Methanol-Wasser-Gemisch verwendet. Diese Lösungen wurden im Volumenverhältnis von 3:1 mit einer ca. 1 mM Analytlösung vermischt. 0.5 μL dieser Lösung wurden dann auf ein Stahltarget der Firma *Bruker* aufgetragen und vermessen.

Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR)

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem FT-IR 430 Spektrometer der Firma *Jasco* und einem ATR-Aufsatz der Firma *Pike Technologies*. Die Lage der Maxima wurde in cm^{-1} angegeben und deren Intensität unterteilt in s (stark), m (mittel), w (schwach) und br (breit).

Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR)

Folgende Geräte der Firma *Bruker* wurden für die Aufnahme von Spektren verwendet:

- BRUKER DMX 300 (^1H : 300 MHz, ^{13}C : 75 MHz)
- BRUKER DRX 500 (^1H : 500 MHz, ^{13}C : 125 MHz)
- BRUKER AVHD 600 (^1H : 600 MHz, ^{13}C : 150 MHz)

Die Spektren wurden, soweit nicht anders vermerkt, bei Raumtemperatur vermessen. Die chemischen Verschiebungen wurden auf das Signal des Lösungsmittels referenziert und sind in ppm angegeben. Die Angaben der Kopplungskonstanten sind in Herz (Hz). Die folgenden Abkürzungen wurden zur Beschreibung der Aufspaltungen der einzelnen Resonanzsignale verwendet: s = Singulett, br. s. = breites Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, dd = Dublett von Dublett, ddd, Dublett von Dublett von Dublett, dt = Dublett von Triplett.

Die DOSY-Experimente wurden von Manfred Zähres (physikalische Chemie, Universität Duisburg-Essen) durchgeführt.

UV/Vis-Spektroskopie

Es wurde das V-660 Spektrometer der Firma *Jasco* verwendet. Soweit nicht anders angegeben, wurden die Spektren bei Raumtemperatur in 2 mm, 4 mm oder 10 mm Quarzküvetten der Firma Hellma vermessen. Die Basislinie wurde mit einer mit Lösungsmittel befüllten Küvette aufgenommen.

Inertgas

Reaktionen unter Schutzgas wurden mit Argon der Firma *Air Liquide* (99.996 % Reinheit) durchgeführt. Dieses wurde über Orangegel geleitet.

Fluoreszenzspektroskopie

Die Fluoreszenzmessungen wurden mit dem Fluoreszenzspektrometer Cary Eclipse der Firma *Varian* durchgeführt.

Dünnschichtchromatographie und Säulenchromatographie

Für die Dünnschichtchromatographie wurden POLYGRAM SIL G/UV₂₅₄ (40 x 80 mm Platten, Schicht: 0.2 mm) der Firma *Machery-Nagel* verwendet.

Für die präparative Säulenchromatographie wurden Glassäulen unterschiedlicher Länge und Dicke gefüllt mit MN-Kieselgel 60M (0.04 - 0.063 mm, 230 – 400 mesh) verwendet. Die verwendeten Lösungsmittel sind in Volumenverhältnissen (v:v) angegeben.

Lyophilisation

Die Gefriertrocknung erfolgte mit dem Gerät Alpha 1-4 LD plus der Firma *Christ*.

TEM

Die TEM-Messungen wurden von Elio Zellermann an einem *Jeol JEM-2200FS* mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV und einer ZrO/W(100) Schottky Kathode durchgeführt. Die Probe wurde wie folgt vorbereitet: Es wurden 4 µL der Probenlösung auf ein 400-mesh formvar Kupfergitter, welches mit Kohlenstoff beschichtet war, aufgebracht. Nach 45 Sekunden wurde die überschüssige Lösung mit einem Filterpapier entfernt. Daraufhin wurde die Probe mit 10 µL einer 2%igen wässrigen Uranylformate-Lösung zur Kontrastierung versetzt. Anschließend wurde die Probe im Vakuum getrocknet.

Schmelzpunkte

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte wurde ein Melting Point B-450 Schmelzpunktbestimmungsapparat der Firma *Büchi* verwendet. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Ultraschallbad

Es wurde das Ultraschallbad Sonorex Super RK 510H der Firma *Bandelin* verwendet.

pH-Messung

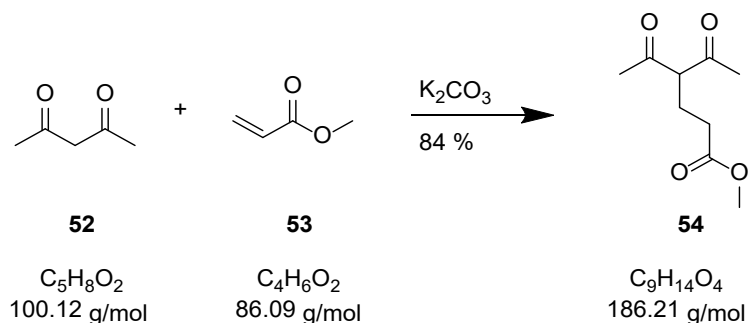
Das Bestimmen und Einstellen der pH-Werte erfolgte an dem pH-Meter 766 der Firma *Knick* in Kombination mit dem Sensor „Minitrode“ der Firma *Hamilton*. Diese wurde mit Pufferlösungen der Firma *Kraft* mit dem pH-Wert 4 und 7 kalibriert. Die pH-Werte wurden mit Salzsäure und Natronlauge der Konzentrationen 1 M, 0.1 M und 0.01 M eingestellt.

Dynamische Lichtstreuung (DLS)

DLS-Messungen wurden mit dem Gerät Zetasizer Nano-ZS der Firma *Malvern* durchgeführt. Es wurden sowohl Einweg- als auch Quarzglasküvetten verwendet.

5.1.1 Darstellung von 54

Die Produkte **54** - **58** wurden in Anlehnung an literaturbekannte Vorschriften hergestellt.^[65,66]

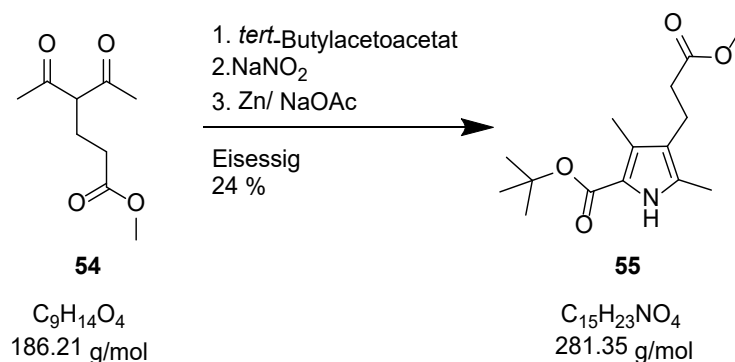


Es wurden Acetylacetone (112 g, 1.13 mol, 3.2 Äq.), Acrylsäuremethylester (30.2 g, 350 mmol, 1 Äq.) und Kaliumcarbonat (48.1 g, 348 mmol, 0.99 Äq.) zusammengegeben und mittels KPG-Rührer über Nacht bei 37 °C gerührt. Der feste Rückstand wurde anschließend abfiltriert und viermal mit Chloroform (je 100 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde daraufhin im Vakuum entfernt und das erhaltene gelbe Öl durch fraktionierende Destillation weiter gereinigt. Das Produkt **54** wurde mit einer Ausbeute von 84 % (54.67 g, 293.6 mmol) isoliert.

*In den NMR-Spektren ist ein zweifacher Signalsatz für Produkt **54** sichtbar, da sowohl die Keto- als auch die Enolform vorliegen.*

Sdp.: 103 °C bei 0.37 mbar; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ= 1.97-2.01 (m, 6H, CH₂), 2.06 (s, 6H, CH₃), 2.16 (t, ³J=6.8 Hz, 2H, CH₂), 2.26 (m, 1H, CH₂), 2.45 (m, 1H, CH₂), 3.51 (s, 3H, CH₃), 3.53 (s, 1H), 3.61 (t, ³J=6.8 Hz); **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ= 22.5 (CH₂), 22.6 (CH₃), 22.7 (CH₂), 29.0 (CH₃), 31.1, 34.3 (CH₂), 51.4 (CH₃), 66.6 (CH), 108.4, 172.6, 172.7, 191.0, 203.6 (C_q); **HR-MS** (ESI pos.) m/z = berechnet: 209.0784 – gemessen: 209.0827 für C₉H₁₄O₄ + Na⁺.

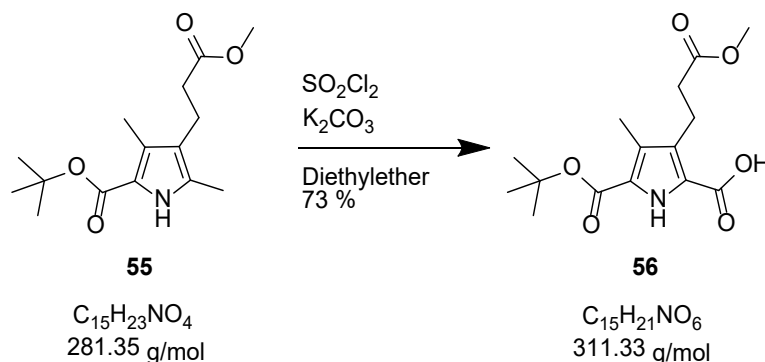
5.1.2 Darstellung von 55



Tert-Butylacetoacetat 45.6 g (289.2 mmol, 1 Äq.) wurde in Eisessig (84 mL) gelöst und auf 5 °C gekühlt. Daraufhin wurde unter Rühren langsam eine Lösung aus NaNO₂ (19.92 g, 239 mmol, 0.83 Äq.) in Wasser (72 mL) zugetropft. Die erhaltene Lösung wurde für 3 h bei 5 °C gerührt und anschließend zu einer Suspension aus Natriumacetat (58.8 g, 717 mmol, 2.4 Äq.), Zink (59.8 g, 840 mmol, 2.9 Äq.) und **54** (54 g, 289.9 mmol, 1 Äq.) in Essigsäure (65 mL) getropft. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Temperatur der Suspension nicht über 60 °C stieg. Das Gemisch wurde anschließend bei 65 °C über Nacht gerührt. Danach wurde das Gemisch auf 2 L einer Eis-Wasser-Dispersion gegeben und daraufhin abfiltriert. Der Rückstand wurde mit heißem Ethanol gewaschen und die Zinkreste in 250 mL heißem Ethanol aufgekocht und heiß abfiltriert. Daraufhin wurden die organischen Phasen vereinigt, auf 150 mL eingengt und das Produkt in der Kälte auskristallisiert. Das Produkt **55** wurde mit einer Ausbeute von 24 % (19.36 g 68.8 mmol) isoliert.

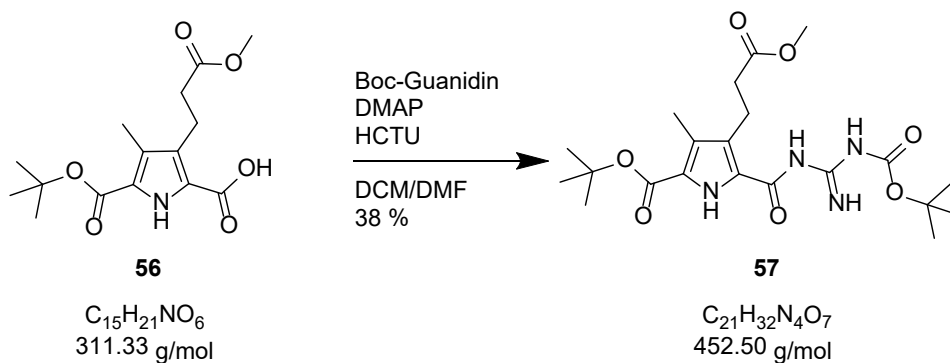
Smp.: 98.5 °C; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ= 1.55 (s, 9H, CH₃), 2.20 (s, 3H, CH₃), 2.24 (s, 3H, CH₃), 2.42 (t, ³J= 8.1 Hz, 2H, CH₂), 2.67 (t, ³J= 9.3 Hz, 2H, CH₂), 3.66 (s, 3H, CH₃), 8.50 (br. s, 1H, NH); **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ= 10.7, 11.5 (CH₃), 19.8 (CH₂), 28.7 (CH₃), 35.1 (CH₂), 51.7 (CH₃), 80.3, 118.4, 120.0, 126.2, 129.1, 161.3, 173.7 (C_q); **FTR-IR** (cm⁻¹) ν= 3310 m, 2975 w, 2924 w, 1735 s, 1659 s, 1501 w, 1433 s, 1362 s, 1332 w, 1278 s, 1155 s, 1095 s, 1027 m, 966 m, 873 m, 772 s, 737 m, 623 m; **HR-MS** (ESI pos.) m/z = berechnet: 304.1519 – gemessen: 304.1562 für C₁₅H₂₃NO₄ + Na⁺.

5.1.3 Darstellung von 56



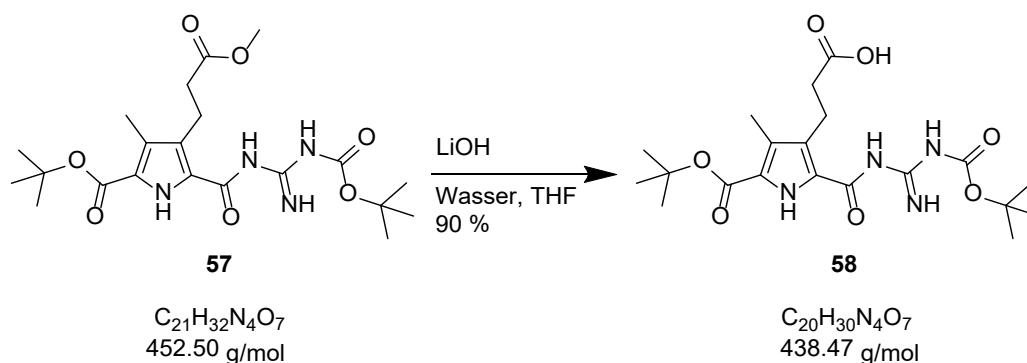
Getrocknetes Kaliumcarbonat (11.73 g, 77.08 mmol, 4 Äq.) und **55** (6.0 g, 19.27 mmol, 1 Äq.) wurden in einer ausgeheizten Apparatur in trockenem Diethylether unter Argon suspendiert. Die Suspension wurde mittels Aceton-Trockeneisbad auf $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ gebracht und unter Lichtausschluss sowie Kühlung wurde innerhalb von 60 Minuten langsam destilliertes SO_2Cl_2 (5.91 mL, 68 mmol, 3.5 Äq.) hinzuge tropft. Die Kühlung wurde daraufhin entfernt und das Reaktionsgemisch 3 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum entfernt. Der so erhaltene Feststoff wurde mit Natriumacetat (18.18 g, 221.8 mmol, 11.5 Äq.) vermengt und über Nacht in einem Wasser-Dioxan Gemisch (je 200 mL) gerührt. Am nächsten Morgen wurde die Lösung für 45 min bei $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt und daraufhin mit verdünnte HCl auf einen pH-Wert von 2 eingestellt. Es wurde sofort mit Diethylether (5 x 100 mL) extrahiert und die Lösungen einzeln auf pH 1 eingestellt. Der ausgefallene weiß-gelbliche Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser neutral war. Das Produkt **56** wurde mit einer Ausbeute von 73 % (4.35 g, 13.97 mmol) isoliert.

Smp.: $167\text{ }^{\circ}\text{C}$; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3) δ = 1.58 (s, 9H, CH_3), 2.27 (s, 3H, CH_3), 2.56 (t, 3J = 7.5 Hz, 2H, CH_2), 3.06 (t, 3J = 9.0 Hz, 2H, CH_2), 3.68 (s, 3H, CH_3), 9.44 (s, 1H, NH); **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, CDCl_3) δ = 10.1 (CH_3), 20.3 (CH_2), 29.9 (CH_3), 34.6 (CH_2), 51.9 (CH_3), 82.2, 120.1, 124.5, 126.4, 131.4, 160.3, 164.5, 173.8 (C_q); **FTR-IR** (cm^{-1}) ν = 3473 w, 3335w, 2975w, 2602 w, 2161 w, 2030 w, 1736 m, 1715 m, 1694 m, 1658 m, 1564 w, 1469 m, 1394 w, 1368 m, 1274 s, 1197 m, 1149 s, 1074 m, 989 w, 910 m, 846 m, 782 m, 744 w, 617 m; **HR-MS** (ESI neg.) m/z = berechnet: 310.1296 - gemessen: 310.1322 für $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{NO}_6^-$.

5.1.4 Darstellung von **57**

56 (4.2 g, 13.49 mmol, 1 Äq.), DMAP (3.46 g, 28.33 mmol, 2.1 Äq.), HCTU (6.65 g, 16.19 mmol, 1.2 Äq.) und Boc-Guanidin (2.57 g, 16.19 mmol, 1.2 Äq.) wurden in einer Mischung aus DCM (160 mL) und DMF (31 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das DCM anschließend im Vakuum entfernt. Daraufhin erfolgte die Zugabe von Wasser (100 mL) und es wurde dreimal mit Diethylether (je 170 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wurde das DCM im Vakuum entfernt. Aus der restlichen Reaktionslösung wurde das Rohprodukt durch Zugabe von Wasser gefällt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM (je 60 mL) extrahiert, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2 ; Cyclohexan/Ethylacetat 3:1). Das Produkt **57** wurde mit einer Ausbeute von 38 % (2.26 g, 5.03 mmol) isoliert.

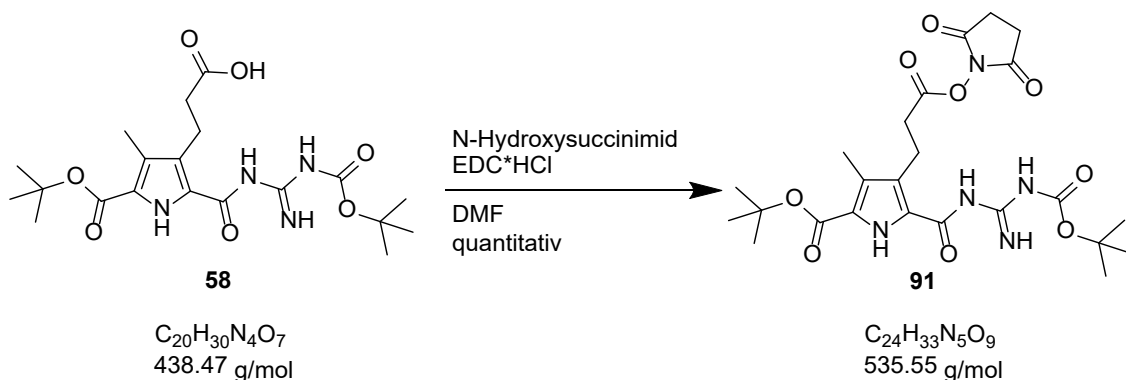
Smp.: 70 °C; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3) δ = 1.52 (s, 9H, CH_3), 1.56 (s, 9H, CH_3), 2.26 (s, 3H, CH_3), 2.60 (t, 3J = 11.1 Hz, 2H, CH_2), 3.11 (t, 3J = 9.6 Hz, 2H, CH_2), 3.7 (s, 3H, CH_3), 8.38 (s, 1H, NH), 8.89 (br. s, 2H, NH), 9.52 (s, 1H, NH); **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, CDCl_3) δ = 10.0 (CH_3), 21.3 (CH_2), 28.0, 28.4 (CH_3), 35.3 (CH_2), 51.6 (CH_3), 81.2, 83.7, 124.1, 125.4, 126.1, 129.5, 153.0, 158.1, 160.6, 174.7 (C_q); **FTR-IR** (cm^{-1}) ν = 3378 w, 2975 w, 1732 m, 1633 m, 1540 m, 1456 m, 1394 w, 1368 m, 1300 m, 1236 m, 1144 s, 848 m, 753 w; **HR-MS** (ESI pos.) m/z = berechnet: 475.2163 - gemessen: 475.2288 für $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_7 + \text{H}^+$.

5.1.5 Darstellung von **58**

57 (2 g, 4.44 mmol, 1 Äq.) wurde in THF gelöst und zu einer Lösung aus LiOH·H₂O (372.19 mg, 8.87 mmol, 2 Äq.) in Wasser (12 mL) gegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das THF anschließend im Vakuum entfernt. Daraufhin wurden Wasser (8 mL) und Ethylacetat (20 mL) hinzugegeben. Zu dem trüben Gemisch wurde solange 5%ige HCl hinzugegeben, bis die Trübung verschwand. Anschließend wurde dreimal mit Ethylacetat (je 40 mL) extrahiert und die organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Produkt **58** mit einer Ausbeute von 90 % (1.757 g, 4 mmol) isoliert.

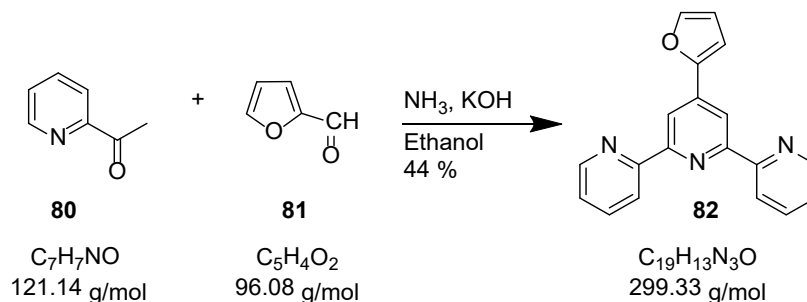
Smp.: 115 °C; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ= 1.54 (s, 9H, CH₃), 1.60 (s, 9H, CH₃), 2.27 (s, 3H, CH₃), 2.62 (t, ³J= 10.2 Hz, 2H, CH₂), 3.12 (t, ³J= 8.4 Hz, 2H, CH₂), 9.01 (br. s, 1H, NH), 10.00 (br. s, 1H, NH), 10.82 (br. s, 1H, NH); **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ= 10.4 (CH₃), 21.3 (CH₂), 28.5, 28.9 (CH₃), 35.3 (CH₂), 81.7, 82.7, 124.3, 125.5, 126.6, 129.6, 158.0, 161.0, 161.2, 179.3 (C_q); **FTR-IR** (cm⁻¹) ν= 3336 w, 2975 w, 2930 w, 1685 m, 1630 m, 1456 m, 1367 w, 1273 m, 1245 m, 1137 s, 835 m, 779 m, 754 m; **HR-MS** (ESI pos.) m/z = berechnet: 439.2187 - gemessen: 439.2292 für C₂₀H₃₀N₄O₇ + H⁺.

5.1.6 Darstellung von 91



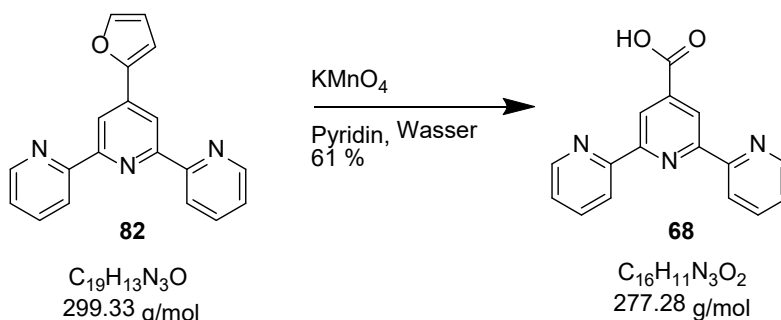
58 (50 mg, 0.114 mmol, 1 Äq.) und N-Hydroxysuccinimid (19 mg, 0.137 mmol, 1.2 Äq.) wurden in DMF (2 mL) vorgelegt und mittels Eis-Salz-Bad gekühlt. Anschließend erfolgte die Zugabe von EDC·HCl (26 mg, 0.17 mmol, 1.2 Äq.) und es wurde über Nacht gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf Wasser (30 mL) gegeben und dreimal mit Ethylacetat (je 30 mL) extrahiert, bis die Trübung verschwunden war. Die organischen Phasen wurden vereinigt und einmal mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung, zweimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und einmal mit Wasser (je 30 mL) gewaschen. Daraufhin wurde die Ethylacetatphase mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt **91** wurde mit einer quantitativen Ausbeute (61 mg, 0.114 mmol) isoliert.

Smp.: 85.2 °C; **¹H-NMR** (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ= 1.49 (s, 9H, CH₃), 1.54 (s, 9H, CH₃), 2.20 (s, 3H, CH₃), 2.80 (s, 4H, CH₂), 2.87 (t, ³J= 7.8 Hz, 2H, CH₂), 3.04 (t, ³J= 7.5 Hz, 2H, CH₂), 8.49 (s, 1H, NH), 9.45 (s, 1H, NH), 10.16 (br. s, 1H, NH), 10.57 (s, 1H, NH); **¹³C-NMR** (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ= 9.82 (CH₃), 19.4, 25.4 (CH₂), 27.7, 28.0 (CH₃), 31.0 (CH₂), 80.9, 82.4, 120.5, 125.6, 126.1, 128.8, 153.3, 157.09, 160.2, 168.6, 170.2, 172.8 (C_q); **FTR-IR** (cm⁻¹) ν= 3448 w, 3393 w, 2981 w, 2934 w, 1814 w, 1785 w, 1735 s, 1628 m, 1539 m, 1457 m, 1368 m, 1296 m, 1233 m, 1204 s, 1141 s, 1064 s, 993 w, 752 m, 647 m; **HR-MS** (ESI pos.) m/z = berechnet: 536.2351 - gemessen: 536.2349 für C₂₄H₃₃N₅O₉ + H⁺.

5.1.7 Darstellung von **82**^[74]

2-Acetylpyridin (4.84 g, 0.040 mol, 2 Äq.) und 2-Furaldehyd (1.92 g, 0.020 mol, 1 Äq.) wurden in Ethanol (100 mL) gelöst. Zu dieser Lösung wurden Kaliumhydroxid (3.08 g, 0.05 mol, 2.5 Äq.) und wässrige Ammoniaklösung (60 mL) gegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung für 24 Stunden bei 60 °C erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel größtenteils am Rotationsverdampfer entfernt und der ausgefallene braune Feststoff abfiltriert. Dieser wurde mit etwas eiskaltem Ethanol gewaschen und anschließend aus einer 1:1-Mischung aus Ethanol und Methanol umkristallisiert (~100 mL). Das Produkt **82** wurde als beigefarbener Feststoff mit einer Ausbeute von 44 % (2.62 g, 0.0087 mmol) isoliert.

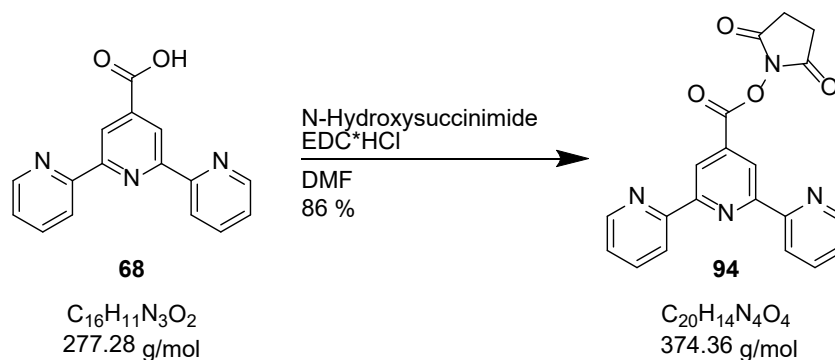
Smp.: 199.8 °C; **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): δ = 6.57 (dd, 3J = 3.58 Hz, 4J = 1.81 Hz, 1H, CH), 7.12 (d, 3J = 3.52 Hz, 1H, CH) 7.36 (ddd, 3J = 7.57 Hz, 4J = 4.8 Hz, 5J = 1.30 Hz, 2H, CH), 7.59 (d, 3J = 1.78 Hz, 1H, CH), 7.88 (dt, 3J = 7.82 Hz, 4J = 1.87 Hz, 2H, CH), 8.65 (dt, 3J = 8.03 Hz, 4J = 0.89 Hz, 2H, CH), 8.73 (s, 2H, CH), 8.74 (m, 2H, CH); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75 MHz): δ = 109.3, 112.3, 115.4, 121.5, 124.0, 137.0, 139.7 (CH), 143.8, 149.3, 152.1, 156.1, 156.2 (C_q); **FTR-IR** (cm⁻¹) ν = 3053 w, 3014 w 1607 m, 1587 m, 1466 m, 1268 w, 1217 w, 1072 w, 1063 w, 1015 m, 988 m, 885 m, 789 s, 731 s, 674 s; **HR-MS** (ESI m/z) berechnet: 300.1131 - gemessen: 300.1149 für C₁₉H₁₃N₃O + H⁺.

5.1.8 Darstellung von **68**^[75]

82 (1.65 g, 5.51 mmol, 1 Äq.) wurde in Pyridin (60 mL) gelöst und anschließend mit Wasser (30 mL) versetzt. Daraufhin wurde portionsweise Kaliumpermanganat (5.13 g, 32.46 mmol, 5.9 Äq.) hinzugegeben und über Nacht gerührt. Dann wurde Natriumthiosulfat-Lösung hinzugegeben, bis die letzte violette Färbung verschwunden war. Anschließend wurden einige Milliliter 1 M Natronlauge zugegeben und der Feststoff anschließend über Celite abfiltriert. Es wurde mit Methanol nachgewaschen und das Lösungsmittel daraufhin im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde in NaOH (pH = 11) gelöst. Danach wurde der pH-Wert mittels 1 M Salzsäure auf pH = 3.9 eingestellt und der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen und im Exsikkator mit Phosphorpentoxid getrocknet. Das Produkt **68** wurde als blassgelber Feststoff mit einer Ausbeute von 61 % (0.895 g, 3.23 mmol) isoliert.

Smp.: 291.2 °C; **¹H-NMR** (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ = 7.54 (m, 2H, CH), 8.04 (dt, 3J = 7.81 Hz, 4J = 1.88 Hz, 2H, CH), 8.66 (d, 3J = 8.10 Hz, 2 H, CH), 8.76 (m, 2 H, CH), 8.87 (s, 2 H, CH); **¹³C-NMR** (DMSO- d_6 , 75 MHz): δ = 119.6, 120.9, 124.8, 137.6, 149.5(CH), 154.3, 156.1, 166.1 (C_q); **FTR-IR** (cm^{-1}) ν = 3310 w, 1590 m, 1550 m, 1395 s, 1328 m, 1043 m, 896 w, 775 s, 731 m, 674 m; **HR-MS** (ESI m/z) berechnet: 300.0743 - gemessen: 300.0751 für $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2 + \text{Na}^+$.

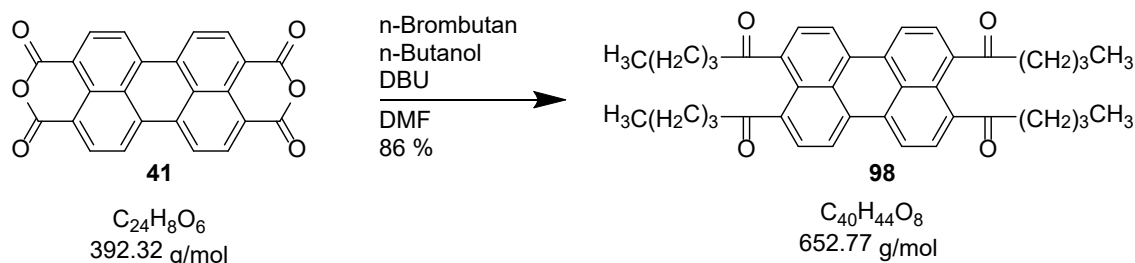
5.1.9 Darstellung von 94



68 (240 mg, 0.866 mmol, 1 Äq.) und N-Hydroxysuccinimid (143.5 mg, 1.247 mmol, 1.4 Äq.) wurden in DMF (10 mL) vorgelegt und mittels Eis-Salz-Bad gekühlt. Anschließend erfolgte die Zugabe von EDC·HCl (199 mg, 1.039 mmol, 1.2 Äq.). Die Reaktionslösung wurde für drei Tage gerührt, wobei sie sich langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Danach erfolgte die Zugabe von Wasser (60 mL). Die wässrige Phase wurde dreimal mit Essigsäureethylester (je 60 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend einmal mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung, zweimal mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung (gesättigt) und einmal mit Wasser (je 60 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde daraufhin mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt **94** wurde mit einer Ausbeute von 86 % (280 mg, 0.747 mmol) isoliert.

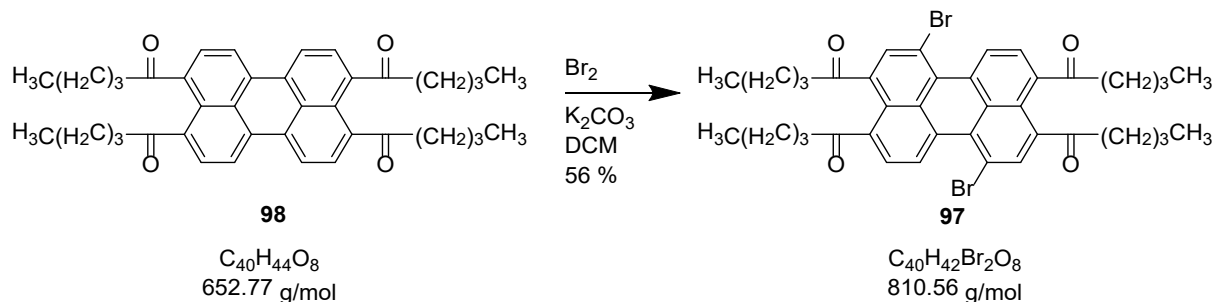
Smp.: 214.3 °C; **¹H-NMR** (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 2.95 (br. s. 4 H, CH_2), 7.39 (m, 2 H, CH), 7.89 (dt, 3J = 7.86 Hz, 4J = 1.90 Hz, 2 H, CH), 8.63 (d, 3J = 7.99 Hz, 2 H, CH), 8.74 (m, 2 H, CH), 9.11 (s, 2 H, CH); **¹³C-NMR** (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 25.9 (CH_2), 120.8, 121.5, 124.6, 137.2, 149.6(CH), 155.0, 157.1, 168.8 (C_q); **FTR-IR** (cm^{-1}) ν = 3056 w, 2661 w, 1780 m, 1736 s, 1584 w, 1559 m, 1471 m, 1395 s, 1355 m, 1262 m, 1185 s, 1065 s, 877 m, 794 s, 752 s, 658 s; **HR-MS** (ESI m/z) berechnet: 375.1088 - gemessen: 375.1089 für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4 + \text{H}^+$.

Synthese des regioisomerenreinen PBIs

5.1.10 Darstellung von **98**^[77]

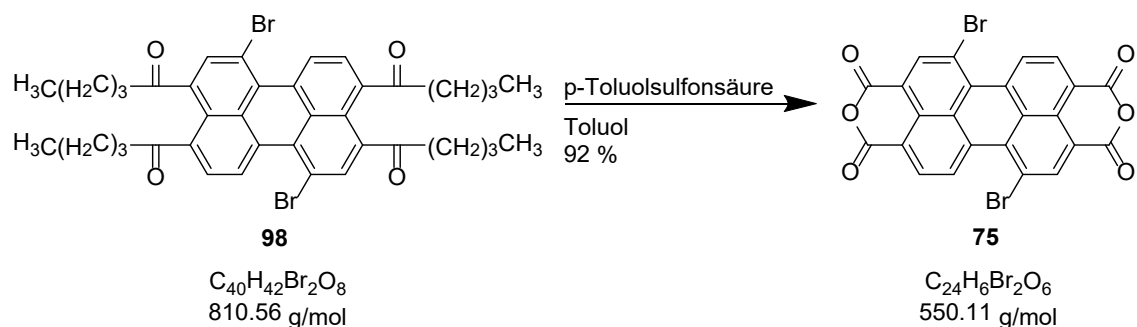
Zu Beginn wurden **41** (7.840 g, 19.984 mmol, 1 Äq.), DBU (12.169 g, 79.934 mmol, 4 Äq.) und n-Butanol (11.850 g, 159.869 mmol, 8 Äq.) in DMF (100 mL) gelöst und für 30 min bei 67 °C unter Rühren erhitzt. Anschließend erfolgte die Zugabe von n-Brombutan (21.905 g, 159.869 mmol, 8 Äq.) und die Reaktionslösung wurde für drei Stunden weiter erhitzt. Nach kurzem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf Wasser (800 mL) gegeben und 15 min lang gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde über eine G3-Fritte abfiltriert und mit Wasser (300 mL) nachgewaschen. Zur weiteren Reinigung wurde eine Filtrationssäule mit SiO₂ als stationäre und Dichlormethan als mobile Phase durchgeführt. Das Produkt **98** wurde als gelblich-orangefarbener Feststoff mit einer Ausbeute von 86 % (11.181 g, 17.128 mmol) isoliert.

Smp.: 249.6 °C; **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.01 (t, ³J = 7.45 Hz, 12H, CH₃), 1.51 (m, 8H, CH₂), 1.81 (m, 8H, CH₂), 4.35 (t, ³J = 6.84 Hz, 8H, CH₂), 7.91 (d, ³J = 7.83 Hz, 4H, CH), 8.06 (d ³J = 7.94 Hz, 4H, CH); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75 MHz): δ = 13.5 (CH₃), 19.0, 30.4, 65.0 (CH₂), 121.0 (CH), 128.3, 128.5 (C_q) 130.0, 130.0, 132.5 (CH), 168.2 (C_q); **FTR-IR** (cm⁻¹) ν = 2959 m, 2934 w, 2869 w, 1720 s, 1605 s, 1588 m, 1512 w, 1472 w, 1409 w, 1377 w, 1308 m, 1270 s, 1168 s, 1131 s, 1096 m, 1066 w, 1035 m, 982 m, 939 m, 843 m, 805 s, 773 m, 746 s; **MS** (MALDI m/z): berechnet: 652.3 - gemessen: 652.1 für C₄₀H₄₄O₈.

5.1.11 Darstellung von **97**^[77]

In einem Rundkolben wurden der Tetraester **98** (19.25 g, 29.5 mmol, 1 Äq.) und Kaliumcarbonat (10.09 g, 73.0 mmol, 2.47 Äq.) vorgelegt. Hierzu wurden Dichlormethan (250 mL) und Brom (20 mL, 390 mmol, 13.2 Äq.) gegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 24 Stunden wurde das überschüssige Brom durch Zugabe von gesättigter Natriumdisulfit-Lösung (150 mL) entfernt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und dreimal mit Dichlormethan (je 50 mL) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit Wasser (je 100 mL) gewaschen. Die organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die beiden entstandenen Regioisomere wurden durch mehrmalige Umkristallisation aus einer Dichlormethan/Acetonitril Mischung im Verhältnis 1:9 getrennt. Dabei wurde gerade so viel Dichlormethan verwendet, dass sich das Produkt löst. Anschließend wurde das Lösungsmittel teilweise im Vakuum entfernt, bis das Produkt ausfiel. So konnten das Produkt **97** mit einer Ausbeute von 56 % (13.31 g, 16.42 mmol) sowie weitere Mischfraktionen isoliert werden.

Smp.: 131.8 °C; **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.94 - 1.05 Hz (m, 12H, CH₃), 1.41 - 1.54 (m, 8H, CH₂), 1.71 - 1.85 Hz (m, 8H, CH₂), 4.28 - 4.39 Hz (m, 8H, CH₂), 8.09 Hz (d, ³J = 8.95 Hz, 2H, CH), 8.29 Hz (s, 2H, CH), 8.95 Hz (d, ³J = 7.95 Hz, 2H, CH); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75 MHz): δ = 13.6 (CH₃), 19.4, 30.8, 65.7, 66.0 (CH₂), 118.9, 126.7 (C_q), 127.8, 129.2 (CH) 130.6, 131.9 (C_q), 136.9 (CH), 167.3, 168.2 (C_q); **FTR-IR** (cm⁻¹) ν = 2959 m, 2932 w, 2872 w, 1717 s, 1584 w, 1548 w, 1476 m, 1397 w, 1299 s, 1267 m, 1224 m, 1171 s, 1119 m, 1058 m, 1031 m, 957 m, 864 m, 804 m, 754 m, 692 m; **MS** (MALDI-TOF m/z): berechnet: 833.112 - gemessen: 833.105 für C₄₀H₄₂Br₂O₈ + Na⁺.

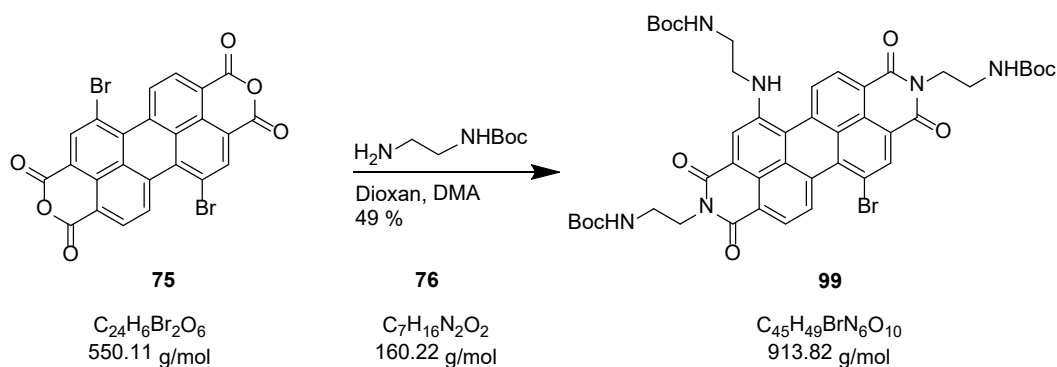
5.1.12 Darstellung von **75**^[77]

Der bromierte Tetraester **98** (2.00 g, 2.47 mmol, 1 Äq.) wurde zusammen mit p-Toluolsulfonsäure*H₂O (2.35 g, 12.37 mmol, 5 Äq.) in Toluol (70 mL) vorgelegt und für 30 h bei 100 °C unter Rühren erhitzt. Da die Reaktion noch nicht vollständig abgelaufen war, wurde weitere p-Toluolsulfonsäure*H₂O (1 g, 4.95 mmol, 2.13 Äq.) hinzugegeben und über Nacht bei 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch über eine G4-Fritte abfiltriert und mit Methanol und Wasser (je 150 mL) nachgewaschen. Das Rohprodukt wurde im Vakuum mit Diphosphorpentoxid getrocknet. Anschließend wurde es für einige Stunden in Chloroform (150 mL) refluxiert und erneut getrocknet. Das Produkt **75** wurde mit einer Ausbeute von 92 % (1.25 g, 2.26 mmol) isoliert.

¹H-NMR (D₂SO₄, TMS, 500 MHz): δ = 8.60 Hz (d, ³J = 8.50 Hz, 2H, CH), 8.82 (s, 2H, CH), 9.49 Hz (d, ³J = 8.39 Hz 2H, CH); **¹³C-NMR** (D₂SO₄, TMS, 125 MHz): δ = 123.4 (C_q), 130.4 (CH), 130.6 (C_q), 135.2 (CH), 136.5 (C_q), 142.7 (CH), 147.7, 163.2, 164.6 (C_q); **MS** (APCI m/z): berechnet: 550.859 - gemessen: 550.820 für C₂₄H₆Br₂O₆ + H⁺.

5.1.13 Darstellung von 99

Die folgende Synthese wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift für eine ähnliche Reaktion durchgeführt.^[78]

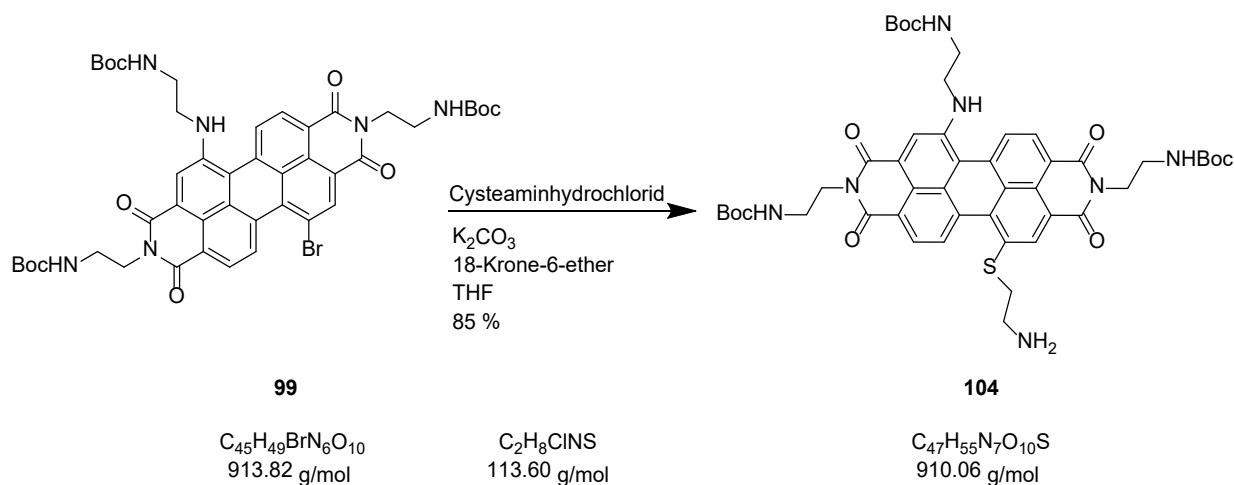


Das bromierte Bisanhydrid **75** (0.501 g, 0.91 mmol, 1 Äq.) wurde zusammen mit *N*-Boc-Ethylendiamin (0.598 g, 3.73 mmol, 4.1 Äq.) in eine 1:1-Mischung aus Dioxan und DMA (9.7 mL) gegeben. Die entstandene Suspension wurde unter Argon für 7 h bei 120 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf eine Mischung aus Eis und 20 mL gesättigter Natriumchlorid-Lösung gegeben und über Nacht im Kühlschrank gelagert. Der ausgefallene Feststoff wurde mit Hilfe eines Nylon 66 Membranfilters abfiltriert, mit Wasser gewaschen und das isolierte Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (SiO₂; DCM/MeOH 98:2 → 95:5) gereinigt. Das Produkt **99** wurde mit einer Ausbeute von 49 % (0.410 mg, 0.491 mmol) isoliert.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.35 (s, 9H, CH₃), 1.38 (s, 9H, CH₃), 1.43. Hz (s, 9H, CH₃), 3.40 – 3.67 (br. m. 8H, CH₂), 4.31 (br. s. 4H, CH₂), 5.22 (br. s. 1H, NH), 5.43 (br. s. 1H, NH), 5.54 (br. s. 1H, NH), 7.94 (s, 1H, CH), 8.16 (d, ³J = 7.89 Hz, 1H, CH), 8.27 (s, 1H, CH), 8.43 (br. s. 1H, CH), 8.60 (d, ³J = 7.89 Hz, 1H, CH), 9.00 (d, ³J = 8.35 Hz, 1H, CH); **¹³C-NMR** (DMSO-d₆, 150 MHz): δ = 28.0, 28.1, 28.2 (CH₃), 37.8, 44.2, (CH₂), 77.5, 77.9 (C_q), 112.4, 116.3, 118.1 (C_q), 119.1 (CH), 120.6, 120.7 (C_q), 122.0 (CH), 122.6, 123.6, (C_q) 124.0 (CH), 126.8 (C_q), 127.9 (CH), 128.3, 128.8, 129.5 (C_q), 130.8 (CH), 133.2, 133.9 (C_q), 136.0 (CH), 147.5, 154.9, 155.8, 156.0 162.0, 162.3, 162.7, 162.8 (C_q); **MS** (MALDI m/z): berechnet: 935.26 - gemessen: 935.24 für C₄₅H₄₉BrN₆O₁₀ + Na⁺.

5.1.14 Darstellung von 104

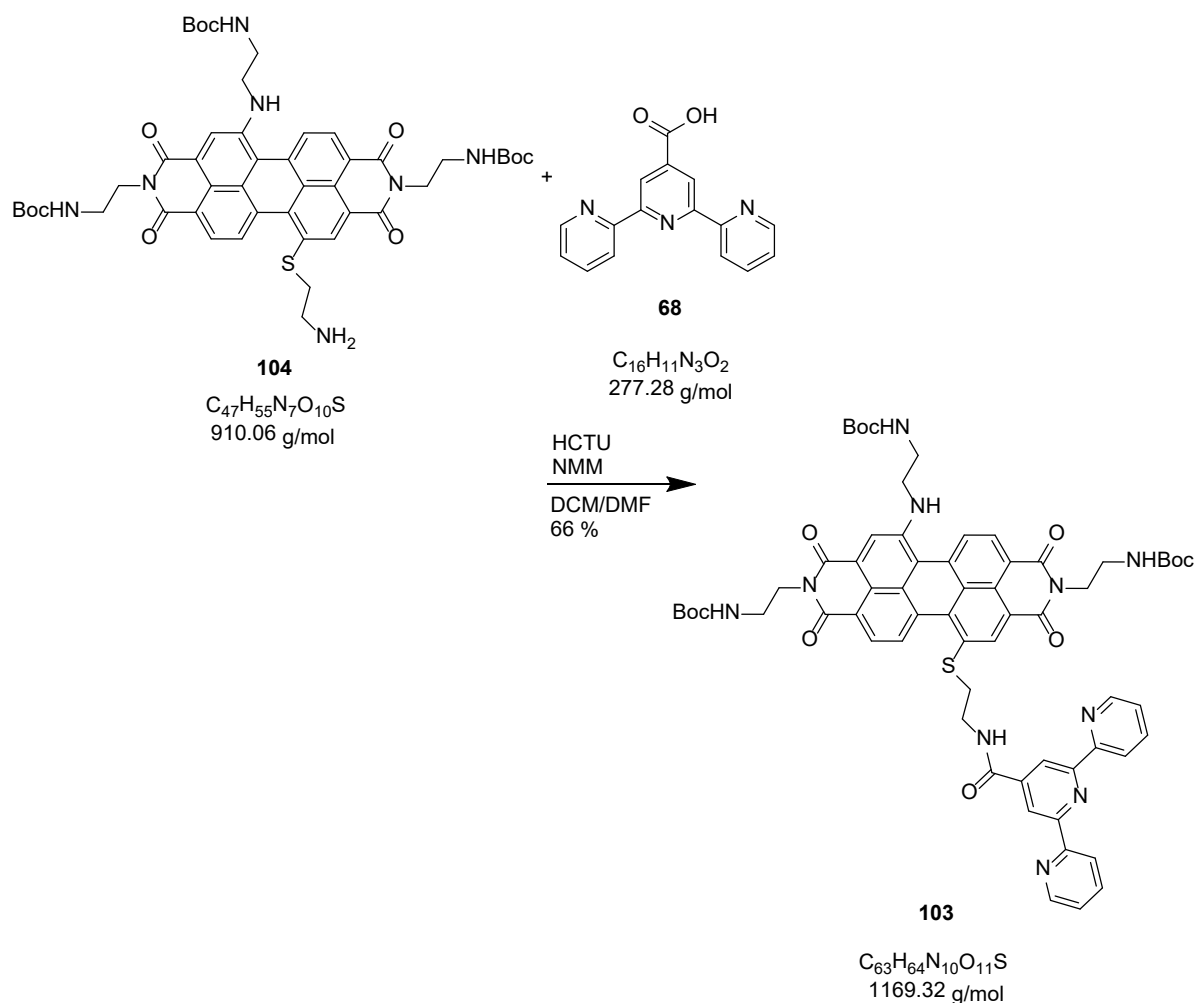
Die folgende Synthese wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift für eine ähnliche Reaktion durchgeführt.^[51,79]



99 (211 mg, 0.231 mmol, 1 Äq.), Cysteamin*HCl (105 mg, 0.924 mmol, 4 Äq.), Kaliumcarbonat (255 mg, 1.847 mmol, 8 Äq.) und 18-Krone-6 (336 mg, 1.270 mmol, 5.5 Äq.) wurden in einen Kolben unter Argon vorgelegt und in THF (210 mL) gelöst. Die erhaltene Suspension wurde für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in Dichlormethan und gesättigter Natriumchloridlösung (je 30 mL) gelöst. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase zweimal mit Wasser (je 30 mL) gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch gereinigt. Im ersten Durchlauf wurde unter folgenden Bedingungen chromatographiert: SiO₂; DCM/MeOH 95:5 und im zweiten Durchlauf: SiO₂ DCM/MeOH/NH₃ 97:3:0.5. Das Produkt **104** wurde mit einer Ausbeute von 85 % (178 mg, 0.196 mmol) isoliert.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 600 MHz): δ = 1.22 – 1.29 (m, 18H, CH₃), 1.35 (s, 9H, CH₃), 2.68 (t, ³J = 5.82 Hz, 2H, CH₂), 3.09 (t, ³J = 5.82 Hz, 2H, CH₂), 3.27 (m, 4H, CH₂), 4.21 (br. s, 4H, CH₂), 6.90 (q, ³J = 9.05 Hz, 2H, NH₂), 7.07 (br. s, 1H, NH), 7.39 (br. s, 1H, NH), 7.94 (s, 1H, CH), 8.17 (d, ³J = 7.63 Hz, 1H, CH), 8.30 (d, ³J = 7.63 Hz, 1H, CH), 8.36 (br. s, 1H, CH), 8.52 (d, ³J = 7.63 Hz, 1H, CH), 8.70 (d, ³J = 7.15 Hz, 1H, CH); **¹³C-NMR** (DMSO-d₆, 150 MHz): δ = 28.1, 28.2 (CH₃), 37.8, 38.2, 40.3, 44.2 (CH₂), 77.5, 77.9, 113.4 (C_q), 118.3 (CH), 119.9, 120.6 (C_q), 121.9 (CH), 123.3 (C_q), 124.5 (CH), 125.6, 128.1, 128.3 (C_q), 128.8, 129.8 (CH), 130.4 (C_q), 131.0 (CH), 133.5, 147.1, 155.8, 155.9, 162.5, 162.7, 162.8, 162.9 (C_q); **MS** (MALDI m/z): berechnet: 909.37 - gemessen: 909.22 für C₄₇H₅₅N₇O₁₀S.

5.1.15 Darstellung von 103



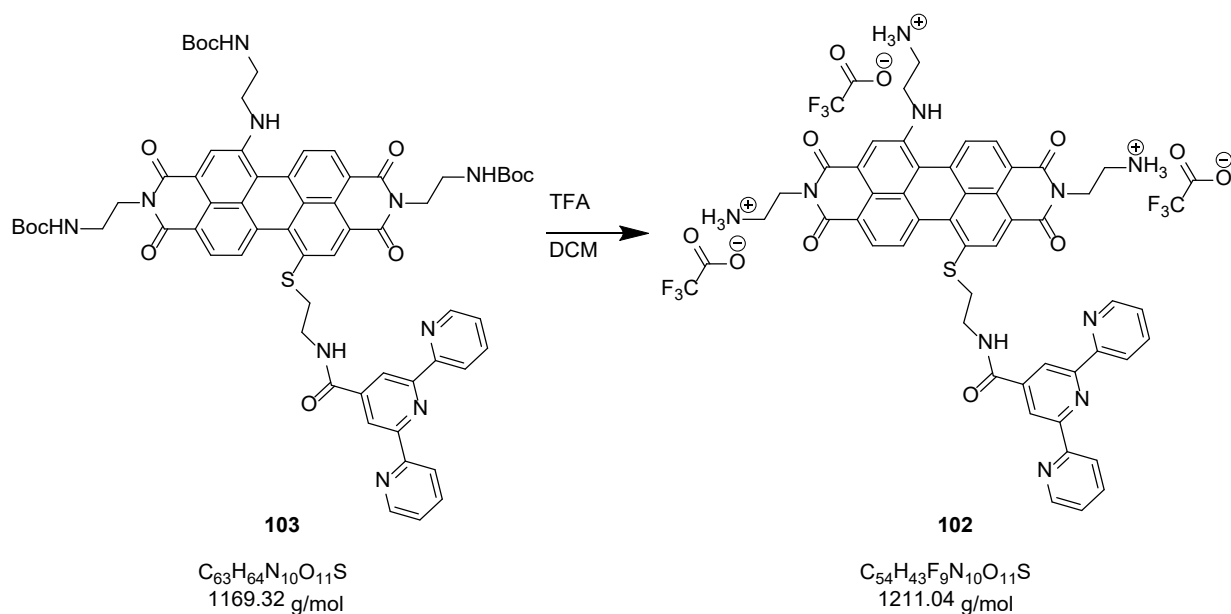
104 (169 mg, 0.186 mmol, 1 Äq.), Terpyridinsäure **68** (77 mg, 0.279 mmol, 1.5 Äq.), HCTU (160 mg, 0.371 mmol, 2 Äq.) und NMM (204 μ L, 1.857 mmol, 10 Äq.) wurden in einem Rundkolben vorgelegt und in einer 1:1-Mischung aus Dichlormethan und DMF (20 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂ DCM/MeOH/NH₃ 9.7:0.3:0.1). Da das Produkt noch verunreinigt war, wurde es unter gleichen Laufmittelbedingungen mittels präparativer DC weiter gereinigt. Das Produkt **103** wurde mit einer Ausbeute von 66 % (144 mg, 0.123 mmol) isoliert.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 600 MHz): δ = 1.22 (s, 9H, CH₃), 1.25 (s, 9H, CH₃), 1.36 (s, 9H, CH₃), 2.73 (br. s, 2H, CH₂), 2.89 (br. s, 2H, CH₂), 3.15 – 3.30 (m, 8H, CH₂), 4.03 (t, ³J = 5.79 Hz 2H, CH₂), 4.10 (t, ³J = 5.79 Hz 2H, CH₂), 6.86 (t, ³J = 6.12 Hz, 1H, NH), 6.89 (t, ³J = 6.12 Hz, 1H, NH), 7.10 (t, ³J = 5.35 Hz, 1H, NH), 7.22

Experimenteller Teil

(br. s, 1H, NH), 7.50 (dq, $^3J = 5.79$ Hz, $^4J = 1.00$ Hz, 2H, CH), 7.76 (s, 1H, CH), 7.95 (s, 1H, CH), 8.00 (dt, $^3J = 7.66$ Hz, $^4J = 1.75$ Hz, 2H, CH), 8.09 (d, $^3J = 7.73$ Hz, 1H, CH), 8.23 (d, $^3J = 7.98$ Hz, 1H, CH), 8.40 (s, 2H, CH), 8.48, 8.49 (s, 1H, CH), 8.52 (d, $^3J = 7.84$ Hz, 2H, CH), 8.67 (br. d, $^3J = 3.92$ Hz, 2H, CH), 8.91 (br. s, 1H, NH); **$^{13}\text{C-NMR}$** (DMSO- d_6 , 150 MHz): $\delta = 28.1, 28.1, 28.2$ (CH_3), 35.0 (CH_2), 37.8 (2 x CH_2), 38.0, 44.1 (CH_2), 77.5, 77.9, 113.4 (C_q), 117.7 (CH), 118.3, 119.9, 120.5 (C_q), 120.8, 121.7 (CH), 121.9, 123.1 (C_q), 124.4, 124.6 (CH), 125.9, 128.2, 128.3 (C_q), 129.4, 129.9 (CH), 130.4, 132.1 (C_q), 132.6 (CH), 133.7, 135.1 (C_q), 137.4 (CH), 142.8, 147.0 (C_q), 149.2 (CH), 154.3, 155.3, 155.7, 155.7, 155.9, 162.5 (C_q), 162.7 (3 x C_q), 163.9 (C_q); **MS** (MALDI m/z): berechnet: 1169.45 - gemessen 1169.76 für $\text{C}_{63}\text{H}_{64}\text{N}_{10}\text{O}_{11}\text{S} + \text{H}^+$.

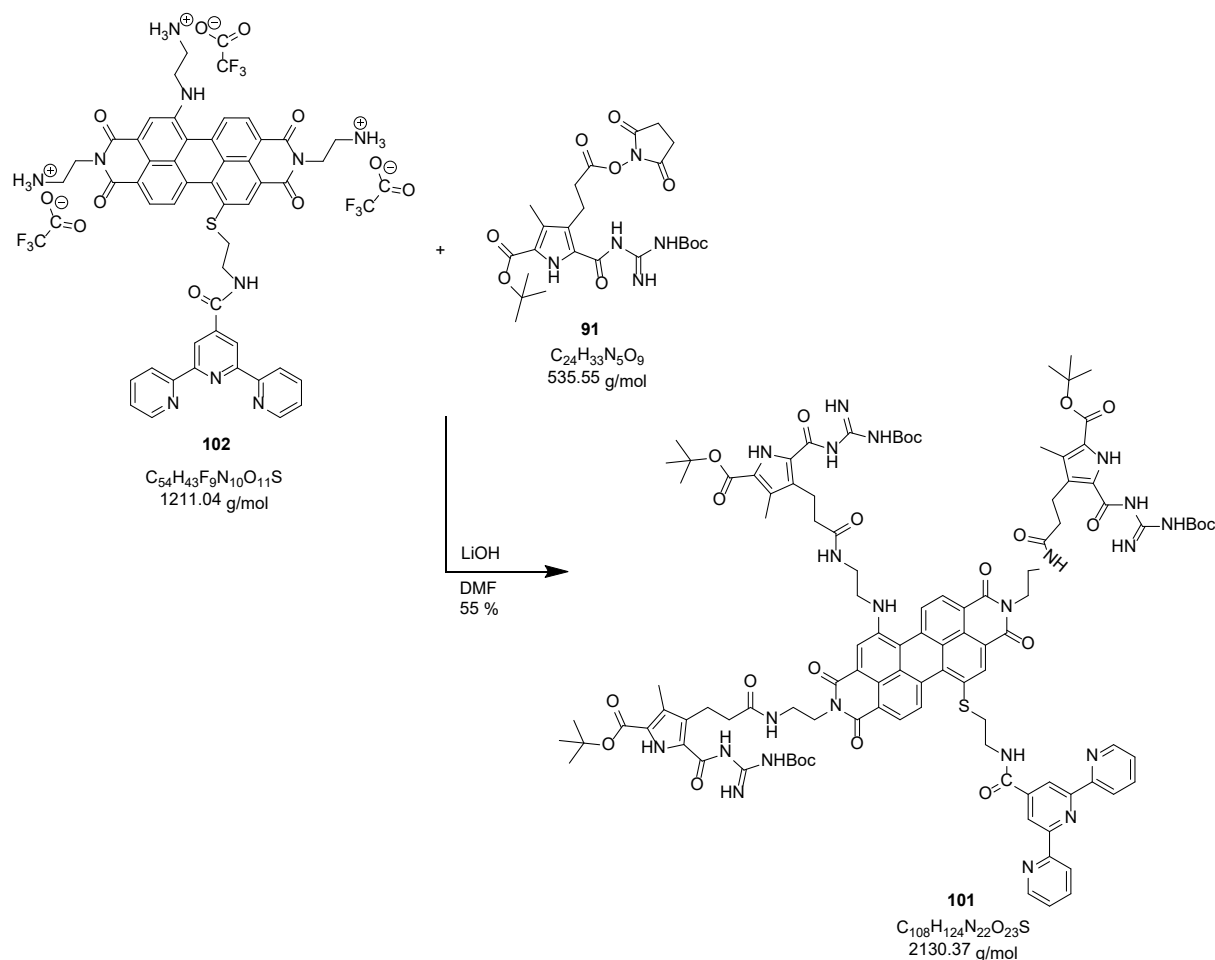
5.1.16 Darstellung von 102



Es wurde **103** (20 mg, 0.017 mmol) in DCM (6 mL) gelöst. Anschließend erfolgte die Zugabe von TFA (0.4 mL). Die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Hierbei fiel ein Feststoff aus. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt mit etwas Wasser gefriergetrocknet. Das isolierte Rohprodukt **102** wurde mittels MALDI-MS nachgewiesen und anschließend ohne weitere Aufarbeitung umgesetzt.

MS (MALDI m/z): berechnet: 891.28 - gemessen 891.19 für $C_{48}H_{40}N_{10}O_5S + Na^+$.

5.1.17 Darstellung von 101



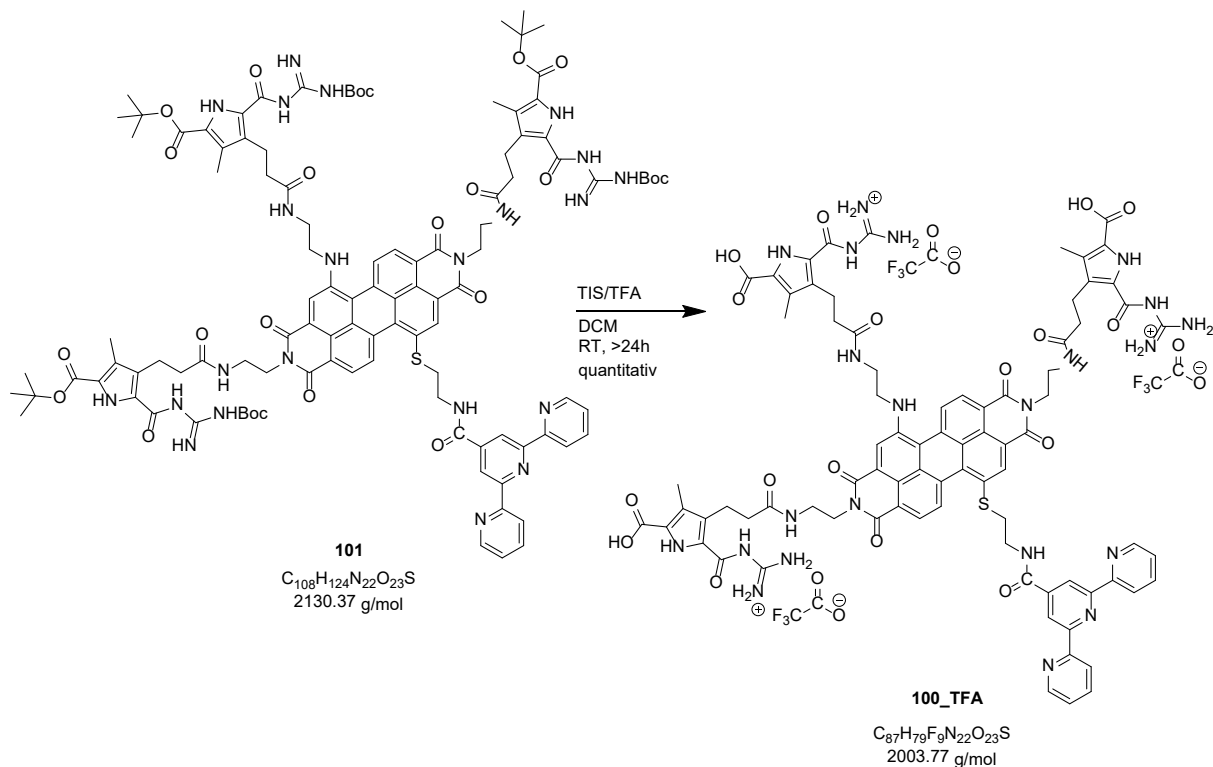
102 (20.7 mg, 0.017 mmol, 1 Äq.) und Lithiumhydroxid (1.4 mg, 0.058 mmol, 3.4 Äq.) wurden in DMF (3 mL) gegeben und für einige Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend erfolgte die Zugabe des Aktivesters **91** (38.4 mg, 0.072 mmol, 4.2 Äq.) gelöst in DMF (1.3 mL). Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Kontroll-DC (SiO_2 , DCM/MeOH 9.5:0.5) wurde erneut Lithiumhydroxid (1.5 mg, 0.062 mmol, 3.6 Äq) hinzugegeben und bei Raumtemperatur weitergerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der erhaltene Feststoff mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , DCM/MeOH 9.5:0.5) gereinigt. Das Produkt **101** wurde mit einer Ausbeute von 55 % (20 mg, 0.009 mmol) isoliert.

Experimenteller Teil

¹H-NMR (DMSO-d₆, 600 MHz)²: δ = 1.41 (s, 9H, CH₃), 1.44 (m, 27H, CH₃), 1.48 (s, 18H, CH₃), 2.07 – 2.13 (m, 9H, CH₃), 2.16 (m, 4H, CH₂), 2.37 (t, ³J = 7.76 Hz, 2H, CH₂), 2.86 (m, 4H, CH₂), 2.94 (t, ³J = 7.39 Hz, 2H, CH₂), 4.02 (br. s, 2H, CH₂), 4.10 (br. s, 2H, CH₂), 7.23-7.38 (br. s, 1H, NH), 7.48 (m, 2H, CH), 7.75 – 7.86 (br. m, 1H, CH), 7.89 (br. s, 1H, CH), 7.94 (br. t, 1H, NH), 7.99 (m, 2H, CH), 8.10 (m, 1H, NH), 8.15 (br. s, 1H, CH), 8.27 (br. m, 2H, CH), 8.33 (s, 2H, CH), 8.39 (br. s, 2H, NH), 8.50 (t, ³J = 7.76 Hz, 2H, CH), 8.55 (br. s, 1H, CH), 8.61 (br. s, 1H, NH), 8.65 (br. s, 2H, CH), 8.84 (br. t, 1H, NH), 9.35 (br. s, 3H, NH), 10.09 (br. s, 2H, NH), 10.58 (br. s, 3H, NH); **¹³C-NMR** (DMSO-d₆, 150 MHz): δ = 9.8 (CH₃), 20.4, 20.5, 20.6 (CH₂), 27.7 (2 x CH₃), 27.9, 28.0 (CH₃), 35.2 (C_q), 36.4 (CH₂), 37.8, 37.9, 44.1 (CH₂), 80.6, 82.3, 113.5 (C_q), 117.7 (CH), 118.4, 120.0, 120.5 (C_q), 120.8 (CH), 122.0, 123.2 (C_q), 124.6 (CH), 125.3, 128.3, 130.6, 132.1 (C_q), 137.4 (CH), 142.7, 146.9 (C_q), 149.2 (CH), 153.1, 154.4, 155.2, 157.7, 160.2, 162.6, 162.8, 163.8, 170.7, 172.3, 172.9 (C_q); **MS** (HR-MS m/z): berechnet: 2129.9003 - gemessen 2129.9036 für C₁₀₈H₁₂₄N₂₂O₂₃S + H⁺.

² Die fehlenden ¹H-Signale werden von dem Wassersignal überlagert; die meisten Signale sind stark verbreitert, wodurch häufig keine klaren Multiplizitäten zu erkennen sind.

5.1.18 Darstellung von 100_TFA



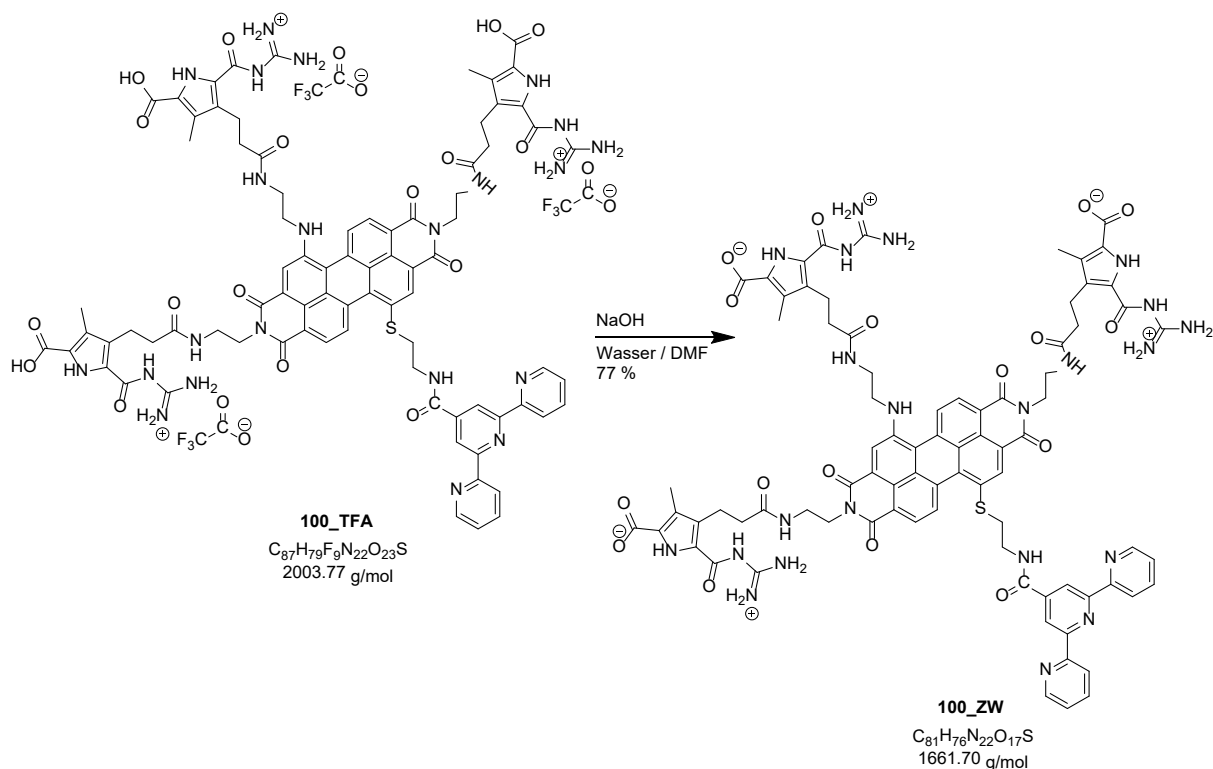
101 (53 mg, 0.025 mmol, 1 Äq.) wurde in Dichlormethan (23 mL) und TIS (641 µL) gelöst und für einige Minuten im Eisbad gerührt. Anschließend erfolgte die Zugabe von TFA (2.25 mL). Die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt, wobei das Eis langsam auftaute. Am nächsten Morgen wurde eine Reaktionskontrolle mittels DC (SiO₂; DCM/MeOH 4.5:0.5) durchgeführt. Da die Umsetzung noch nicht vollständig war, wurde weitere TFA (0.75 mL) hinzugegeben und erneut über Nacht gerührt. Am nächsten Morgen wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in DMSO (4 mL) gelöst. Nach Zugabe von Wasser (12 mL) fiel der Feststoff teilweise aus. Der pH-Wert der Suspension wurde auf 5.8 eingestellt, der Feststoff anschließend abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Der isolierte Feststoff wurde in einer Mischung aus Methanol und TFA gelöst und das Lösungsmittel anschließend wieder im Vakuum entfernt, um das TFA-Salz zu erzeugen. Das Produkt **100_TFA** wurde mit einer quantitativen Ausbeute (57 mg, 0.025 mmol) isoliert.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 500 MHz, 100 °C): δ = 2.20 (s, 3H, CH₃), 2.21 (s, 3H, CH₃), 2.22 (s, 3H, CH₃), 2.29 (q, ³J = 7.19 Hz, 4H, CH₂), 2.34 (t, ³J = 7.88 Hz, 2H, CH₂), 2.92 (q, ³J = 7.57 Hz, 4H, CH₂), 2.99 (t, ³J = 7.57 Hz, 2H, CH₂), 3.38 – 3.53 (m, 12H, CH₂), 4.12 (t, ³J = 6.43 Hz, 2H, CH₂), 4.17 (t, ³J = 6.43 Hz, 2H, CH₂),

Experimenteller Teil

7.22 (br. s, 1H, NH), 7.48 (dq, $^3J = 4.80$ Hz, $^4J = 1.11$ Hz, 2H, CH), 7.70 (m, 2H, NH), 7.89 (br. s, 1H, NH), 7.99 (dt, $^3J = 7.64$ Hz, $^4J = 1.81$ Hz, 2H, CH), 8.08 (s, 1H, CH), 8.23 (br. s, 12H, NH), 8.40 (d, $^3J = 8.20$ Hz, 1H, CH), 8.46 (s, 2H, CH), 8.52 (d, $^3J = 7.92$ Hz, 2H, CH), 8.68 (d, $^3J = 4.58$ Hz, 2H, CH), 8.72 (t, $^3J = 5.14$ Hz, 1H, NH), 8.76 (s, 1H, CH), 8.86 (t, $^3J = 8.06$ Hz, 2H, CH); **$^{13}\text{C-NMR}$** (DMSO- d_6 , 150 MHz): $\delta = 9.47$ (CH_3), 20.2 (2 x CH_2), 20.4, 35.3, 35.5, 36.3, 36.4, 37.7, 37.9, 43.9 (CH_2), 112.9, 113.5, 114.8, 116.8 (C_q), 117.6 (CH), 118.3, 118.7, 120.1, 120.6 (C_q), 120.9 (CH), 121.8 (2 x C_q), 122.0 (CH), 122.1, 123.3, 123.6, 124.5 (C_q), 124.6 (CH), 125.8, 126.2, 128.5, 128.6 (C_q), 129.9, 130.2 (CH), 130.7, 131.9, 132.6, 134.1, 136.0 (C_q), 137.5 (CH), 142.6, 147.0 (C_q), 149.0 (CH), 154.1, 154.9 (C_q), 155.0 (2 x C_q), 157.9, 158.1, 158.4, 158.6 (C_q), 159.8 (2 x C_q), 161.8, 161.9, 162.7 (C_q), 162.8 (2 x C_q), 163.7, 172.0, 172.4 (C_q); **MS** (MALDI m/z): berechnet: 1661.56 - gemessen 1661.57 für $\text{C}_{81}\text{H}_{76}\text{N}_{22}\text{O}_{17}\text{S} + \text{H}^+$.

5.1.19 Darstellung von 100_ZW

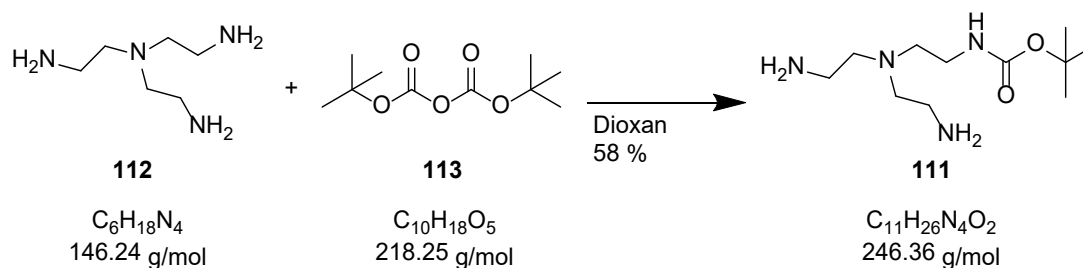


100_TFA (45.5 mg, 0.023 mmol, 1 Äq.) wurde in DMSO (16.7 mL) gelöst und Triethylamin (19 µL, 0.136 mmol, 6 Äq.) hinzugegeben. Die Mischung wurde für 24 Stunden stehen gelassen. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in ein Zentrifugengläschen überführt und mit folgenden Lösungsmitteln gewaschen: Zuerst zweimal mit Wasser und anschließend je einmal mit Methanol, Essigsäureethylester, Hexan und Wasser. Der so gereinigte dunkelgrüne Feststoff wurde daraufhin gefriergetrocknet. Das Produkt **100_ZW** wurde mit einer Ausbeute von 77 % (30 mg, 0.018 mmol) isoliert.

1H -NMR und ^{13}C -NMR können auf Grund der Vielzahl an sich überlagernden Signalen und der verbreiterten Peaks nicht zugeordnet werden.

MS (MALDI m/z): berechnet: 1661.56 - gemessen 1661.57 für $C_{81}H_{76}N_{22}O_{17}S + H^+$.

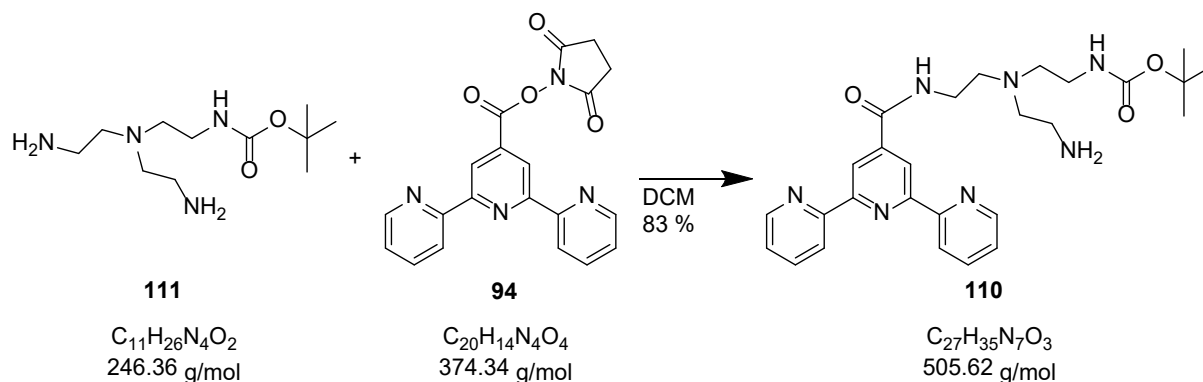
5.1.20 Darstellung von 111^[80]



113 (1.093 g, 5.007 mmol, 0.14 Äq.) gelöst in Dioxan (30 mL) wurde unter Schutzgas und Eisbadkühlung zu einer Lösung aus **112** (5.120 g, 35.011 mmol, 1 Äq.) in Dioxan (30 mL) getropft. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der feste Rückstand in Wasser (10 mL) und DCM (15 mL) gelöst. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase fünf Mal mit DCM (je 15 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂; DCM/MeOH/NH₃ 3.33:1.66:0.33). Das ölige Produkt **111** wurde mit einer Ausbeute von 58 % (718 mg, 2.914 mmol) isoliert.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.43 (s, 9H, CH₃), 1.95 (br. s, 6H, NH₃), 2.53 (m, 6H, CH₂), 2.75 (t ³J = 5.75 Hz, 4H, CH₂), 3.17 (m, 2H, CH₂), 5.37 (s, 1H, NH); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75 MHz): δ = 28.6 (CH₃), 39.9, 54.2, 57.3 (CH₂), 79.2, 156.4 (C_q); **FT-IR** (cm⁻¹) ν = 3357 w, 2973 w, 2931 w, 2816 w, 1690 s, 1521 m, 1457 m, 13391 m, 1364 m, 1250 m, 1169 s, 1038 w, 963 m, 896 m, 778 m; **HR-MS** (ESI m/z) berechnet: 247.2129 - gemessen: 247.2141 für C₁₁H₂₆N₄O₂ + H⁺.

5.1.21 Darstellung von 110

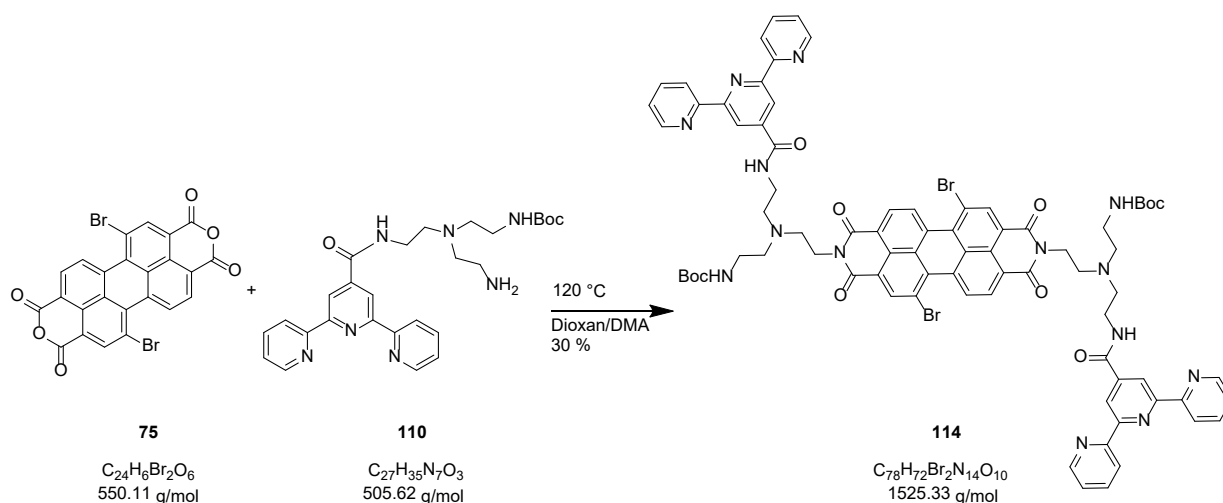


111 (505 mg, 2.050 mmol, 1 Äq.) wurde in DCM (100 mL) gelöst und mittels Eisbad gekühlt. Anschließend wurde **94** (368 mg, 0.984 mmol, 0.48 Äq.) gelöst in DCM (100 mL) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt zweimal säulenchromatographisch (SiO_2) gereinigt. Beim ersten Mal wurde (DCM/MeOH/ NH_3 5:0.5:0.5) und beim zweiten Mal (DCM/MeOH/ NH_3 5:0.3:0.2) als Laufmittelgemisch verwendet. Das Produkt **110** wurde mit einer Ausbeute von 83 % (415 mg, 0.821 mmol) isoliert.

Smp.: 67.8 °C; **1H -NMR** ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 1.20 (s, 9H, CH_3), 2.62 (m, 4H, NH_3), 2.74 (t, 3J = 5.65 Hz, 2H, CH_2), 2.86 (t, 3J = 5.13 Hz, 2H, CH_2), 3.20 (q, 3J = 5.80 Hz, 2H, CH_2), 3.56 (q, 3J = 5.11 Hz, 2H, CH_2), 5.56, (s, 1H, NH), 7.34 (qd 3J = 4.72 Hz, 4J = 1.23 Hz, 2H, CH), 7.86 (dt, 3J = 7.79 Hz, 4J = 1.88 Hz, 2H, CH), 8.59 (m, 2H, CH), 8.70 (m, 2H, CH), 8.90 (s, 1H, CH); **^{13}C -NMR** ($CDCl_3$, 75 MHz): δ = 28.3 (CH_3), 38.9, 40.0 (CH_2), 119.1, 121.4, 124.1, 137.1 (CH), 144.3 (C_q), 149.4 (CH), 155.9, 166.2 (C_q); **FTR-IR** (cm^{-1}) ν = 3297 w, 3056 w, 2974 w, 2931 w, 2820 w, 1699 m, 1652 m, 1539 s, 1467 s, 1393 s, 1249 m, 1166 s, 1071 m, 990 m, 898 m, 864 m, 763 s, 659 s; **HR-MS** (ESI m/z) berechnet: 506.2874 - gemessen: 506.2870 für $C_{27}H_{35}N_7O_3 + H^+$.

5.1.22 Darstellung von 114

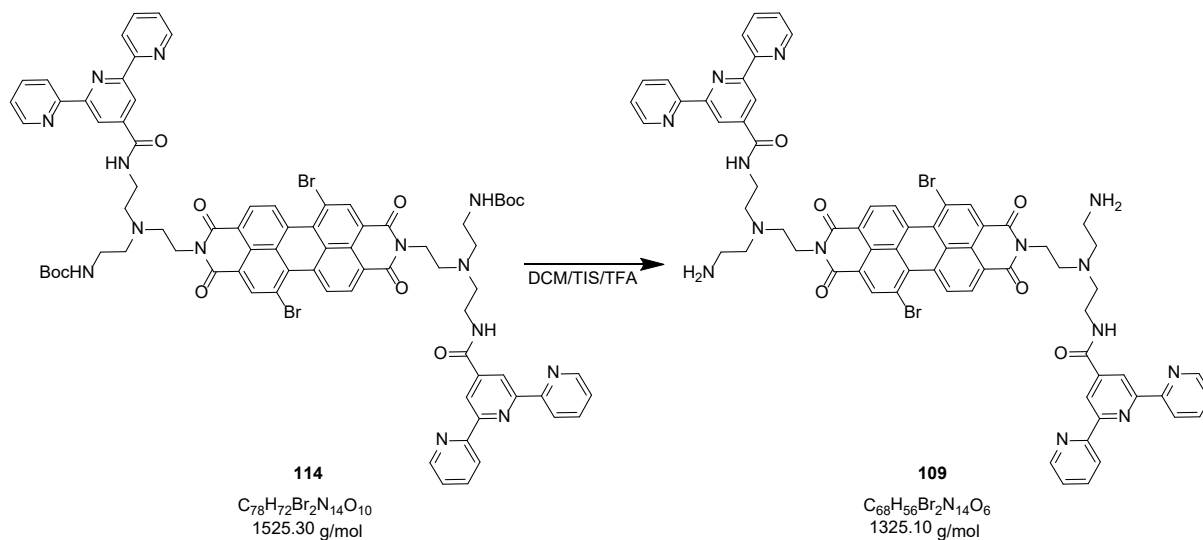
Die folgende Synthese wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift für eine ähnliche Reaktion durchgeführt.^[78]



75 (203 mg, 0.369 mmol, 1 Äq.) und **110** (411 mg, 0.812 mmol, 2.2 Äq.) wurden in einer Mischung aus DMA und Dioxan (je 3 mL) suspendiert und unter Argon bei 120 °C erhitzt. Nach 4.5 h wurde das Reaktionsgemisch abkühlen gelassen. Am nächsten Morgen erfolgte die Zugabe von Wasser (50 mL) und der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt. In einem ersten Durchgang erfolgte die Säulenchromatographie unter folgenden Bedingungen: SiO₂; DCM/MeOH/NH₃ 5:0.2:1. Im zweiten Durchgang wurden die Bedingungen wie folgt geändert: SiO₂; DCM/MeOH/NH₃ 5:0.15:1. Das Produkt **114** wurde mit einer Ausbeute von 30 % (170 mg, 0.111 mmol) isoliert.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 600 MHz): δ = 1.34 (s, 18H, CH₃), 2.74 (m, 8H, CH₂), 2.89 (br. s, 4H, CH₂), 3.15 (m, 4H, CH₂), 3.30 (m, 4H, CH₂), 4.20 (br. s, 4H, CH₂), 6.73, (s, 2H, NH), 7.29 (br. t, ³J = 5.88 Hz, 4H, CH), 7.74 (t, ³J = 7.57 Hz, 4H, CH), 8.20 (d, ³J = 7.93 Hz, 4H, CH), 8.23 (m, 2H, CH), 8.25 (s, 4H, CH), 8.49 (m, 2H, CH), 8.51 (m, 4H, CH); **¹³C-NMR** (DMSO-d₆, 150 MHz): δ = 28.2 (CH₃), 37.5, 37.8, 37.9, 50.6, 52.7, 53.0, 54.9 (CH₂), 77.4 (C_q), 117.6 (CH), 119.7 (C_q), 120.5 (CH), 121.9, 122.3 (C_q), 124.2 (CH), 125.8, 127.5, 127.8, 129.0, 131.0, 131.2, 136.5 (C_q), 136.9 (CH), 143.0 (C_q), 149.0 (CH), 154.2, 154.9, 155.7, 161.7, 162.3, 164.0 (C_q); **MS** (MALDI m/z) berechnet: 1545.4 - gemessen: 1545.3 für C₇₈H₇₂Br₂N₁₄O₁₀ + Na⁺.

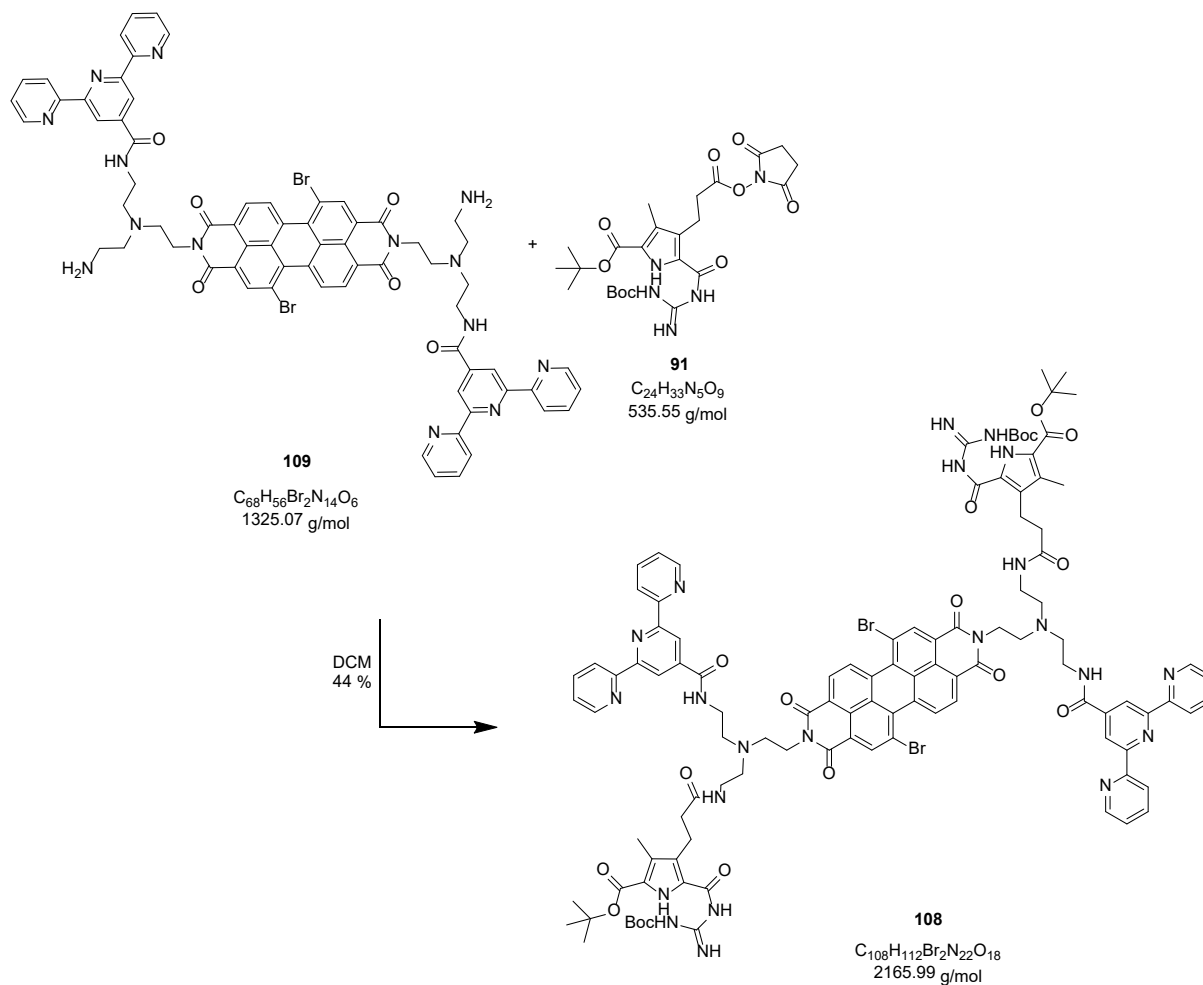
5.1.23 Darstellung von 109



114 (50 mg, 0.033 mmol, 1 Äq.) wurde in einer Mischung aus DCM und TIS (2250 μ L:65 μ L) vorgelegt und im Eis-Wasser-Bad gekühlt. Nach einigen Minuten erfolgte die Zugabe von TFA (ca. 0.5 mL). Die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt. Am nächsten Morgen wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Zur weiteren Aufarbeitung wurde das Rohprodukt in Wasser gelöst und zusammen mit DCM in den Scheidetrichter überführt. Zur wässrigen Phase wurden einige Milliliter 1 M NaOH gegeben und anschließend mehrmals mit DCM (insgesamt 70 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde kurz mit Natriumsulfat getrocknet und anschließend für den nächsten Reaktionsschritt weiterverwendet. Zur Kontrolle wurde eine MALDI MS-Messung durchgeführt, mit der Produkt **109** nachgewiesen wurde.

MS (MALDI m/z) berechnet: 1323.30 - gemessen: 1323.32 für $C_{68}H_{56}Br_2N_{14}O_6 + H^+$.

5.1.24 Darstellung von 108



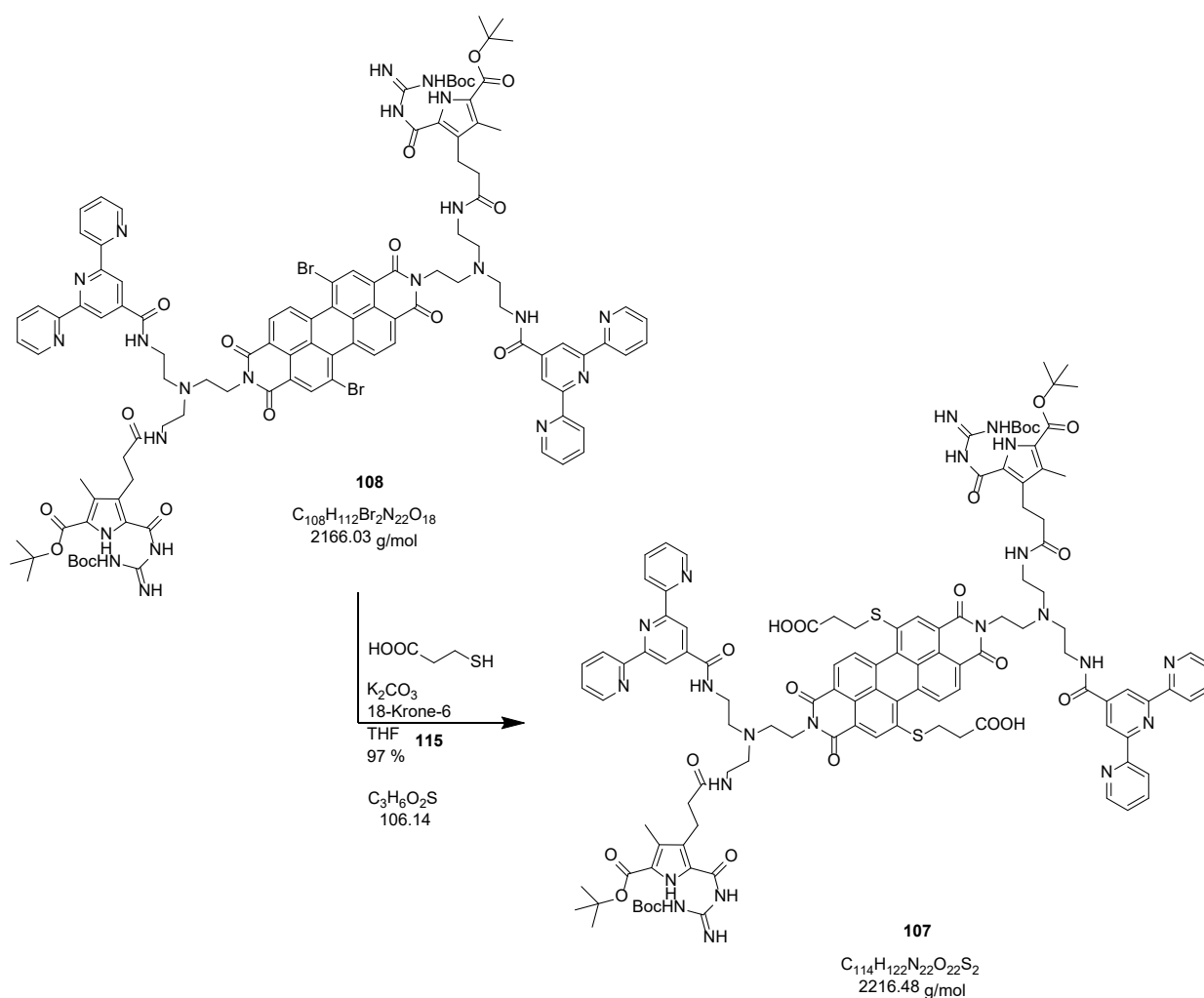
Zu **109** (43 mg, 0.033 mmol, 1 Äq.)³ gelöst in DCM (70 mL) wurde der Aktivester **91** (29 mg, 0.054 mmol, 1.6 Äq.) gegeben und für 4 h Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde weiterer Aktivester **91** (9 mg, 0.017 mmol, 0.52 Äq.) hinzugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Morgen wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt mehrmals säulenchromatographisch gereinigt. Erste Säulenchromatographie: SiO_2 ; DCM/MeOH/ NH_3 5:0.1:0.1, zweite Säulenchromatographie: Mit den gleichen Laufmittelbedingungen und die dritte Säulenchromatographie: SiO_2 ; DCM/Hexan/MeOH/ NH_3 4.5:0.5:0.2:0.1. Das Produkt **108** wurde mit einer Ausbeute von 44 % (31 mg, 0.014 mmol) isoliert.

³ bei einem angenommen quantitativen Umsatz des Vorversuches

Experimenteller Teil

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ = 1.52 (s, 18H, CH₃), 1.53 (s, 18H, CH₃), 2.05 (s, 6H, CH₃), 2.26 (m, 4H, CH₂), 2.79 (m, 8H, CH₂), 3.00 (m, 8H, CH₂), 3.42 (m, 4H, CH₂), 3.49 (m, 4H, CH₂), 4.34 (t, ³J = 5.51 Hz, 4H, CH₂), 7.06 (m, 4H, CH), 7.09 (t, ³J = 4.76 Hz, 2H, NH), 7.37 (t, ³J = 4.30 Hz, 2H, NH), 7.57 (dt, ³J = 7.68 Hz, ⁴J = 1.69 Hz, 4H, CH), 8.22 (d, ³J = 7.82 Hz, 4H, CH), 8.31 (s, 4H, CH), 8.34 (m, 4H, CH), 8.35 (m, 2H, NH), 8.37 (m, 2H, NH), 8.48 (s, 2H, CH), 8.96 (d, ³J = 8.10 Hz, 2H, CH), 9.2 (br. s, 2H, NH), 9.40 (s, 2H, CH), 10.11 (br. s, 2H, CH); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 150 MHz): δ = 10.4 (CH₃), 22.5 (CH₂), 28.4, 28.8 (CH₃), 37.5, 38.0, 38.2, 39.3, 52.6, 53.6, 54.8 (CH₂), 81.4, 83.4 (C_q), 118.2 (CH), 120.9 (C_q), 121.1 (CH), 121.8, 122.1, 122.6 (C_q), 124.0 (CH), 126.7, 126.8, 128.7 (C_q), 128.7 (CH), 128.8, 129.1 (C_q), 130.2 (CH), 132.8, 133.0 (C_q), 136.7, 138.3 (CH), 143.1 (C_q), 149.2 (CH), 153.9, 155.2, 156.0, 158.8, 160.9, 163.4, 163.7, 165.6, 175.0 (C_q); **HR-MS** (ESI m/z) berechnet: 1082.3519 - gemessen: 1083.3506 für C₁₀₈H₁₁₂Br₂N₂₂O₁₈ + 2 H⁺.

5.1.25 Darstellung von 107

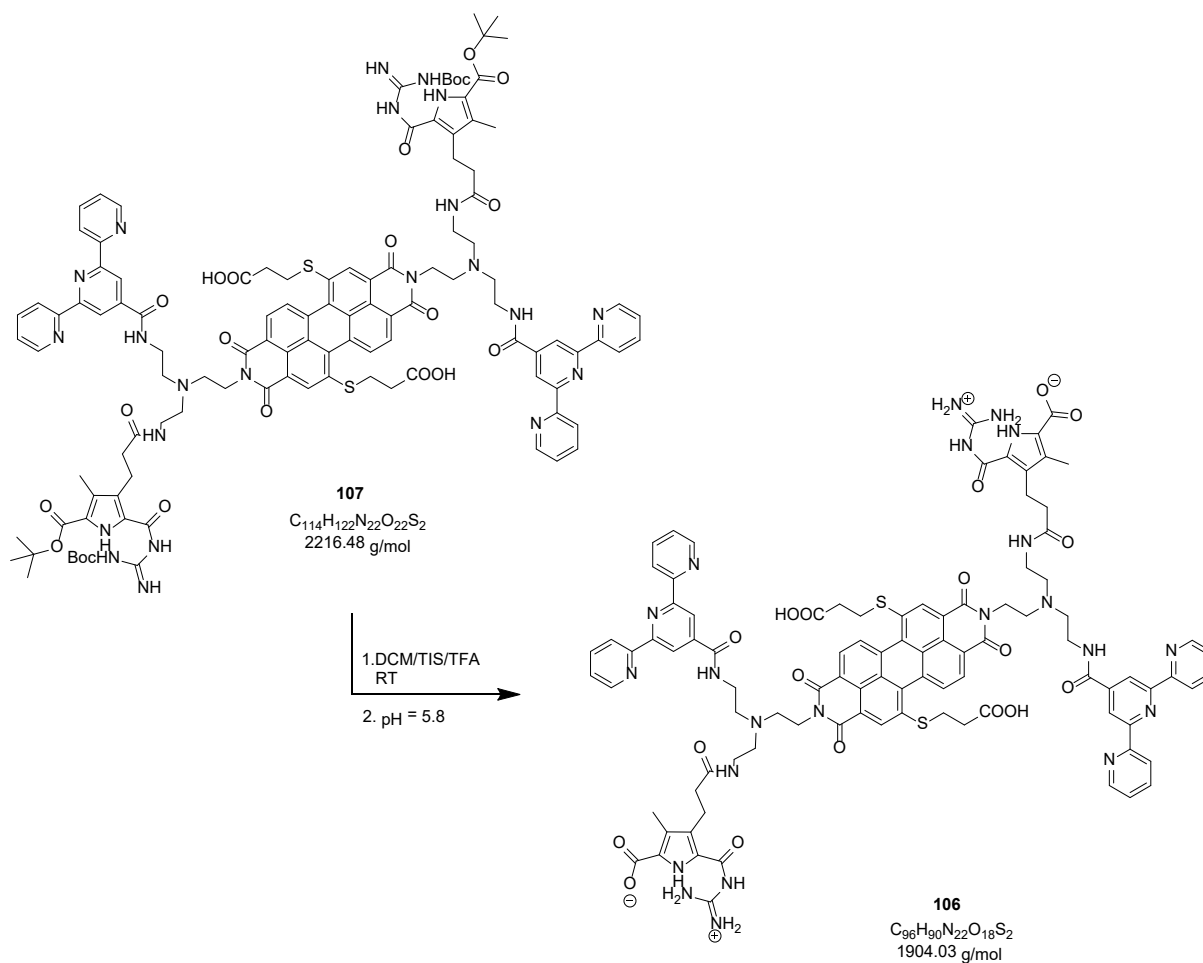


Es wurden Kaliumcarbonat (23.2 mg, 0.168 mmol, 3.6 Äq.), 18-Krone-6 (40 mg, 0.151 mmol, 4.0 Äq.) und 2-Mercaptopropionsäure (10.97 μ L, 0.126 mmol, 3 Äq.) in trockenem THF (~ 75 mL) vorgelegt. Zwei Minuten später erfolgte die Zugabe von **108** (91 mg, 0.042 mmol, 1 Äq.). Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fand ein Farbwechsel der Lösung von Rot nach Violett statt. Anschließend wurde 1 M wässrige KCl-Lösung (50 mL) zugegeben und mit THF (20 mL) nachgespült. Die Phasen wurden getrennt und die organische erneut mit 1 M KCl-Lösung (50 mL) gewaschen. Nach dem Trennen der Phasen wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde in DCM (50 mL) gelöst und anschließend mit 0.1 M NaOH-Lösung (30 mL) versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt **107** wurde mit einer Ausbeute von 97 % (90 mg, 0.041 mmol) isoliert.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 600 MHz)⁴: δ = 1.37 (s, 18H, CH₃), 1.47 (s, 18H, CH₃), 2.07 (s, 6H, CH₃), 2.18 (br. s, 4H, CH₂), 2.23 (br. s, 4H, CH₂), 2.71 (br. s, 4H, CH₂), 2.80 (br. s, 4H, CH₂), 2.87 (br. s, 8H, CH₂), 3.19 (br. s, 4H, CH₂), 3.25 (br. s, 8H, CH₂), 4.27 (br. s, 4H, CH₂), 7.32 (t, ³J = 5.93 Hz, 4H, CH), 7.81 (t, ³J = 7.30 Hz, 4H, CH), 7.74 - 7.92 (br. s, 2H, NH), 8.15 (br. s, 2H, CH), 8.31 (d, ³J = 7.76 Hz, 4H, CH), 8.28 (br. s, 2H, CH), 8.34 (br. s, 2H, CH), 8.45 (s, 4H, CH), 8.49 (br. s, 2H, NH), 8.53 (br. s, 4H, CH), 8.72 (br. s, 2H, NH), 9.39 (br. s, 2H, NH), 10.0 – 11.5 (br. s, 3H, NH); **¹³C-NMR** (DMSO-d₆, 150 MHz): δ = 9.9 (CH₃), 20.9 (CH₂), 27.7, 28.0 (CH₃), 32.8, 36.6, 36.7, 37.7, 37.9, 51.2, 52.7, 53.1 (CH₂), 80.4, 81.1 (C_q), 117.9, 120.5 (CH), 120.8, 124.1 (C_q), 124.2, 124.9 (CH), 125.2, 127.0 (C_q), 127.7, 127.9 (CH), 128.6 (C_q), 129.3 (CH), 130.5, 131.5 (C_q), 137.0, (CH), 138.7, 139.2, 143.4 (C_q), 149.0 (CH), 154.3, 155.1, 2 x 167.7, 164.3, 172.2, 173.1 (C_q); **MS** (ESI neg. m/z)⁺ berechnet: 1106.4 - gemessen: 1106.5 für C₁₁₄H₁₂₂N₂₂O₂₂S₂ - 2 H.

⁴ Auf Grund der starken Wechselwirkungen sind die Signale im ¹H-NMR sehr breit, sodass häufig nur breite Singulets anstatt anderer Multiplizitäten gesehen werden können. Beim ¹³C-NMR können aus denselben Gründen vor allem nicht alle quartäre Kohlenstoffe gefunden werden

5.1.26 Darstellung von 106_ZW



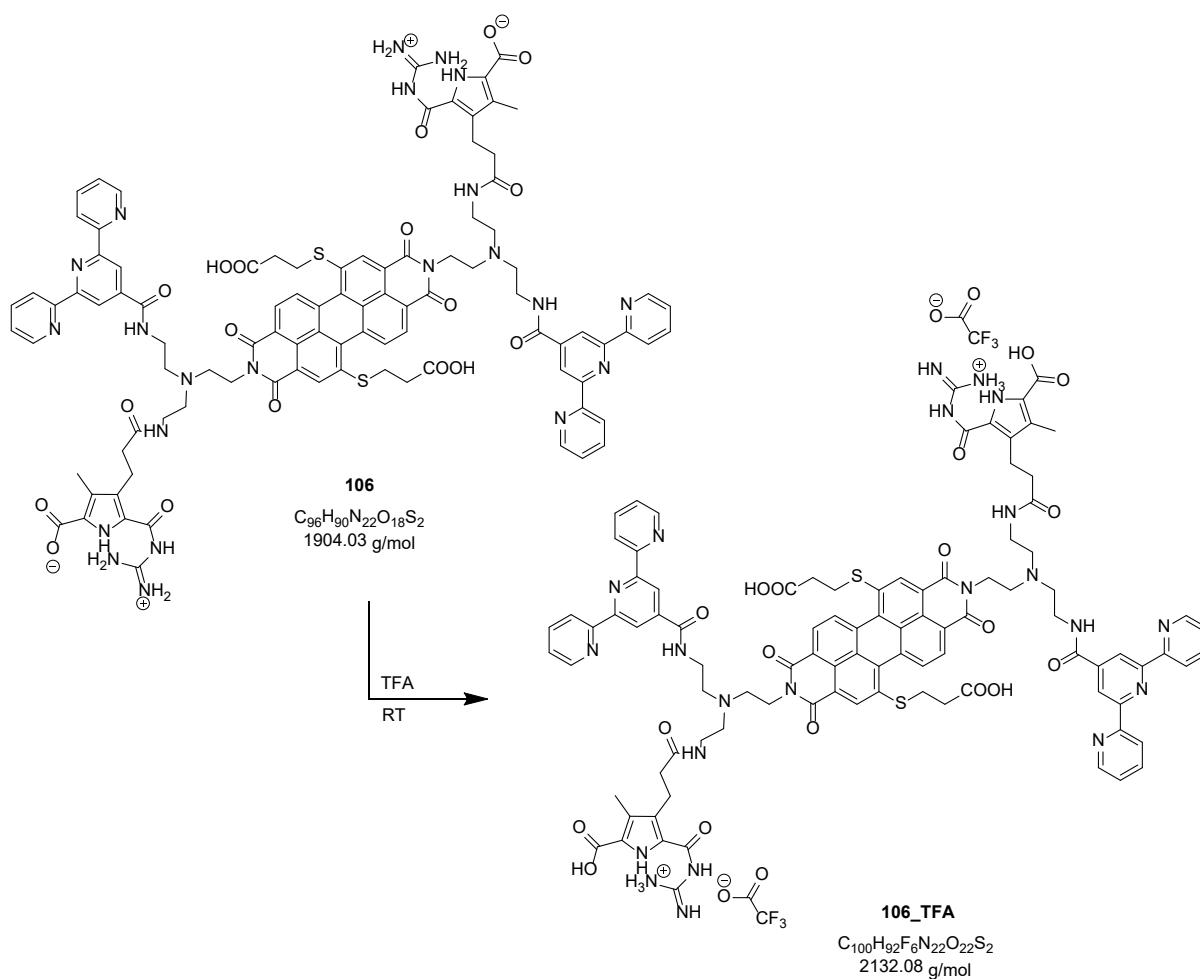
107 (25 mg, 0.011 mmol) und TIS (87 μ L) wurden in DCM (3 mL) vorgelegt. Danach wurde zu der Suspension TFA (ca. 0.5 mL) gegeben und diese für 23 h bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und eine NMR-Messung zur Kontrolle durchgeführt. Da noch Reste der Schutzgruppen zu erkennen waren, wurde das Rohprodukt unter gleichen Bedingungen noch einmal über Nacht umgesetzt. Anschließend wurden wieder alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das Rohprodukt in einer DMSO-Wasser-Mischung gelöst (2:20 mL). Der pH-Wert der Lösung wurde auf 5.86 eingestellt und der ausgefallene Feststoff abzentrifugiert. Dieser wurde vier Mal mit einigen Millilitern Wasser nachgewaschen und im Anschluss gefriergetrocknet. Das Produkt **106** wurde mit einer Ausbeute von 78 % (16.3 mg, 0.0086 mmol) isoliert.

Experimenteller Teil

¹H-NMR (DMSO-d₆, 600 MHz)⁵: 1.98 (s, 6H, CH₃), 2.83 (m, 18H, CH₂), 3.44 (br. s, 4H, CH₂), 3.90 (br. s, 2H, CH₂), 4.02 (br. s, 4H, CH₂), 7.09 (br. s, 2H, NH), 7.46 (t, ³J = 6.44 Hz, 4H, CH), 7.96 (t, ³J = 7.39 Hz, 4H, CH), 8.39 (d, ³J = 7.63 Hz, 2H, CH), 8.48 (d, ³J = 7.63 Hz, 2H, CH), 8.52 (s, 2H, CH), 8.59 (d, ³J = 7.87 Hz, 4H, CH), 8.70 (d, ³J = 4.29 Hz, 4H, CH), 8.77 (s, 4H, CH), 9.10 (br. s, 2H, NH), 11.75 (br. s, 2H, NH), 14.19 (br. s, 2H, NH); **¹³C-NMR** (DMSO-d₆, 150 MHz): δ = 9.1 (CH₃), 20.8, 30.5, 32.8, 35.6, 36.7, 37.2, 37.7, 51.3, 52.2, 52.7, (CH₂), 118.1 (C_q), 118.2, 120.9 (CH), 121.4, 121.6, 122.4 (C_q), 124.6 (CH), 124.8, 127.4 (C_q), 128.2, 128.7 (CH), 129.0 (C_q), 130.0 (CH), 131.4, 131.7, 133.4, 136.6 (C_q), 137.4 (CH), 144.0 (C_q), 149.3 (CH), 154.6, 155.6, 156.5, 160.6, 162.6, 162.7, 164.6, 165.9, 171.4, 172.3 (C_q); **HR-MS** (ESI pos. m/z)⁺ berechnet: 952.3195 - gemessen: 952.3179 für C₉₆H₉₀N₂₂O₂₂S₂ - 2 H (protoniert mit TFA).

⁵ Die fehlenden CH₂-Gruppen werden vermutlich durch das Lösungsmittel überlagert. Im Bereich von 7 – 9 ppm befinden sich weitere sehr breite Signale, die von anderen Signalen überlagert werden. Bei diesen handelt es sich wahrscheinlich um weitere NH-Signale.

5.1.27 Darstellung von 106_TFA



Zu **106** wurden ein paar Tropfen TFA gegeben und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Anschließend wurde der Feststoff in Wasser aufgenommen und gefriergetrocknet.

1H -NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz): 2.08 (s, 6H, CH₃), 2.27 (br. s, 4H, CH₂), 2.28 (br. s, 4H, CH₂), 2.70 (br. s, 4H, CH₂), 3.28 (br. s, 4H, CH₂), 3.53 (br. s, 8H, CH₂), 3.61 – 3.86 (m, 16H, CH₂), 7.42 (t, $^3J = 6.04$ Hz, 4H, CH), 7.92 (t, $^3J = 7.27$ Hz, 4H, CH), 8.31 (br. s, 2H, NH), 8.44 (m, 2H, CH), 8.50 (br. s, 4H, CH), 8.54 (br. s, 4H, CH), 8.61 (br. s, 4H, CH), 8.67 (s, 4H, CH), 9.34 (br. s, 2H, NH), 8.53 (br. s, 4H, CH), 8.72 (br. s, 2H, NH), 9.30 (br. s, 2H, NH), 11.25 (br. s, 2H, NH), 11.73 (s, 2H, COOH); **^{13}C -NMR** (DMSO- d_6 , 150 MHz): $\delta = 9.4$ (CH₃), 20.0, 30.5, 32.8, 34.0, 34.6, 34.7, 35.2, 50.6, 51.7, 52.5, (CH₂), 112.6, 114.5, 116.5 (C_q), 118.2 (CH), 118.4 (C_q), 120.9 (CH), 121.4, 121.7, 121.8, 123.6 (C_q), 124.7 (CH), 125.0, 125.7, 127.5 (C_q), 128.7, 130.3 (CH), 131.6, 132.0, 132.5, 137.1 (C_q), 137.6 (CH), 142.9 (C_q), 149.0 (CH), 154.1, 154.9, 155.4, 159.9, 162.0, 163.2, 165.5, 172.2, 173.3 (C_q); **HR-MS** (ESI pos. m/z) berechnet: 952.3195 -gemessen: 952.3179 für $C_{96}H_{90}N_{22}O_{22}S_2 - 2 H^+$.

6 Anhang

6.1 Weitere Abbildungen molekularer Modellrechnungen

6.1.1 Abbildungen zu Modellrechnungen für Molekül 100

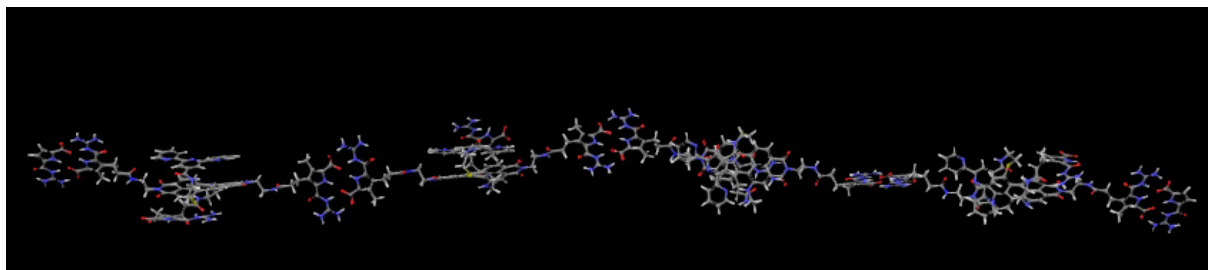


Abbildung 6.1: Molekül **100_ZW**, optimiertes lineares Polymer bestehend aus vier Molekülen. Vgl. Abbildung 3.63; Schema a).

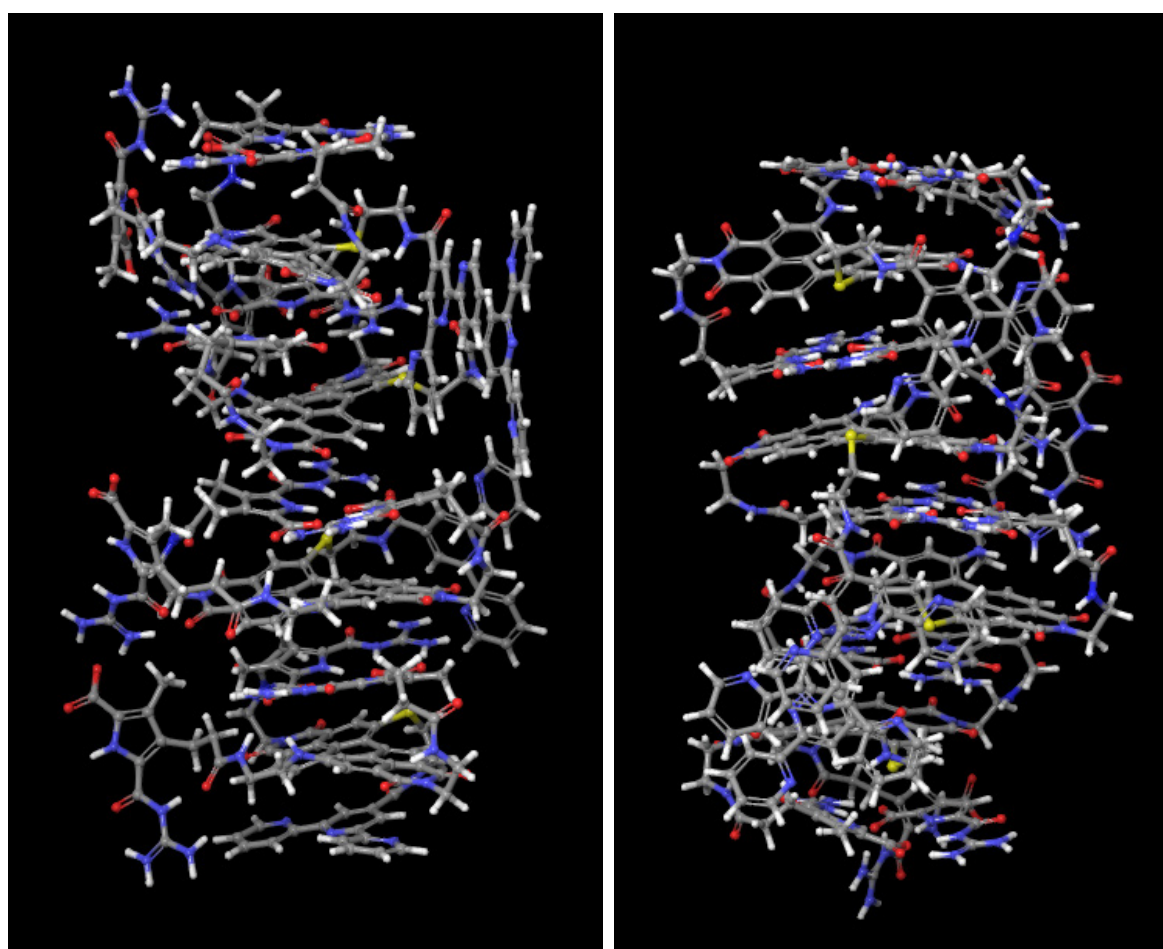


Abbildung 6.2: Gestapelte Anordnung bestehend aus vier Molekülen **100_ZW**. Vgl. Abbildung 3.63; Schema b) (links) und c) (rechts).

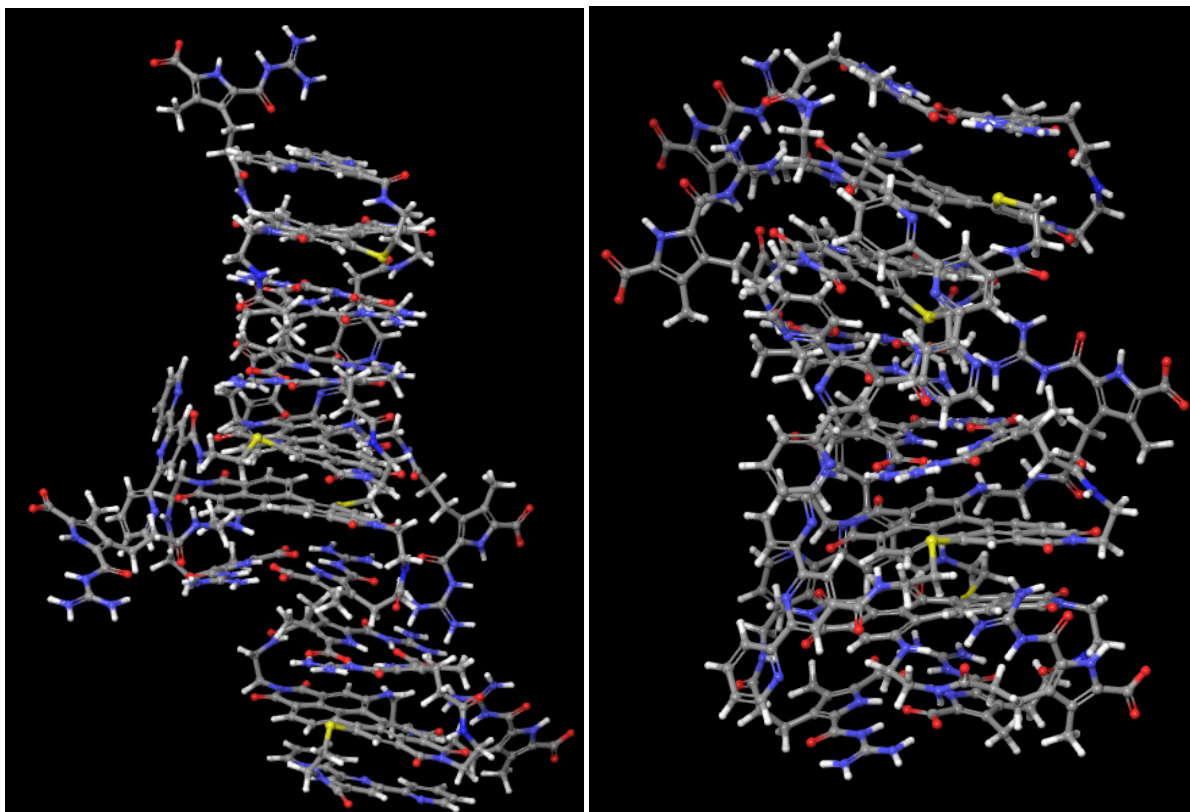


Abbildung 6.3: Gestapelte Anordnung bestehend aus vier Molekülen **100_ZW**. Vgl. Abbildung 3.63; Schema d) (links) und e) (rechts).

6.1.2 Abbildungen zu Modellrechnungen für Molekül 106

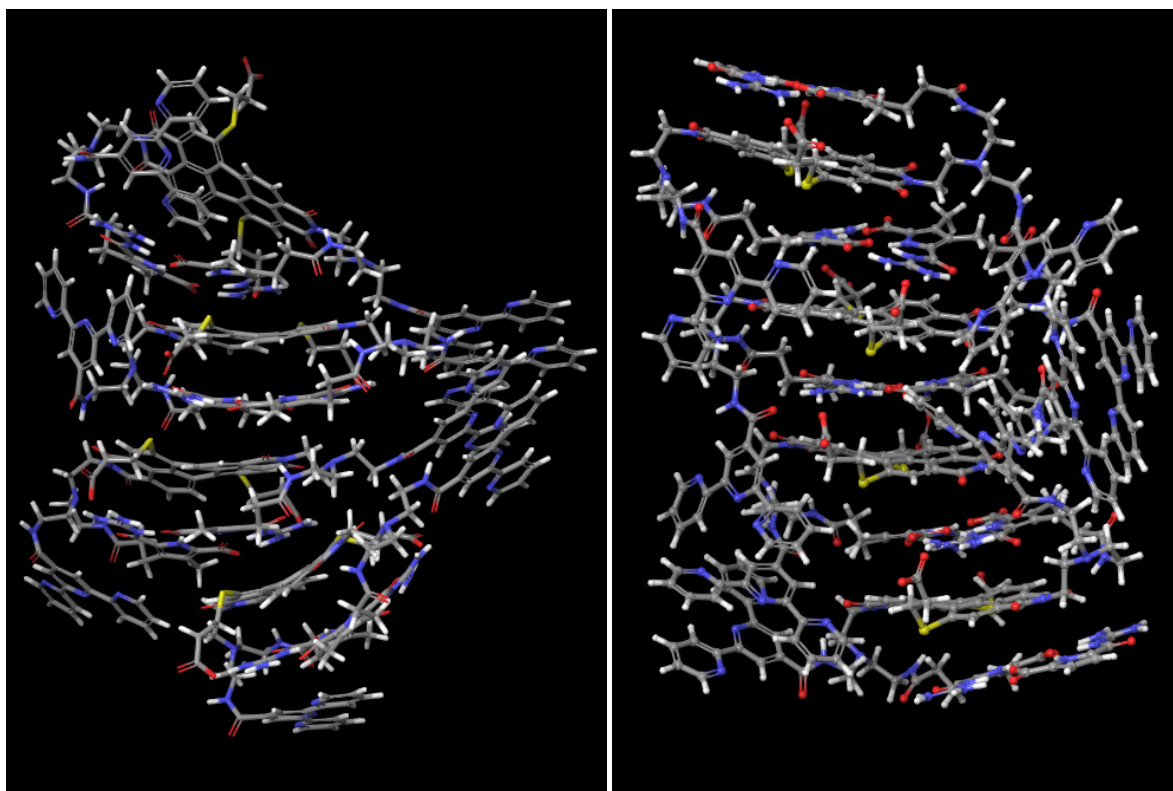


Abbildung 6.4: Gestapelte Anordnung bestehend aus vier Molekülen **106_ZW**. Vgl. Abbildung 3.84; Schema a) (links) und b) (rechts).

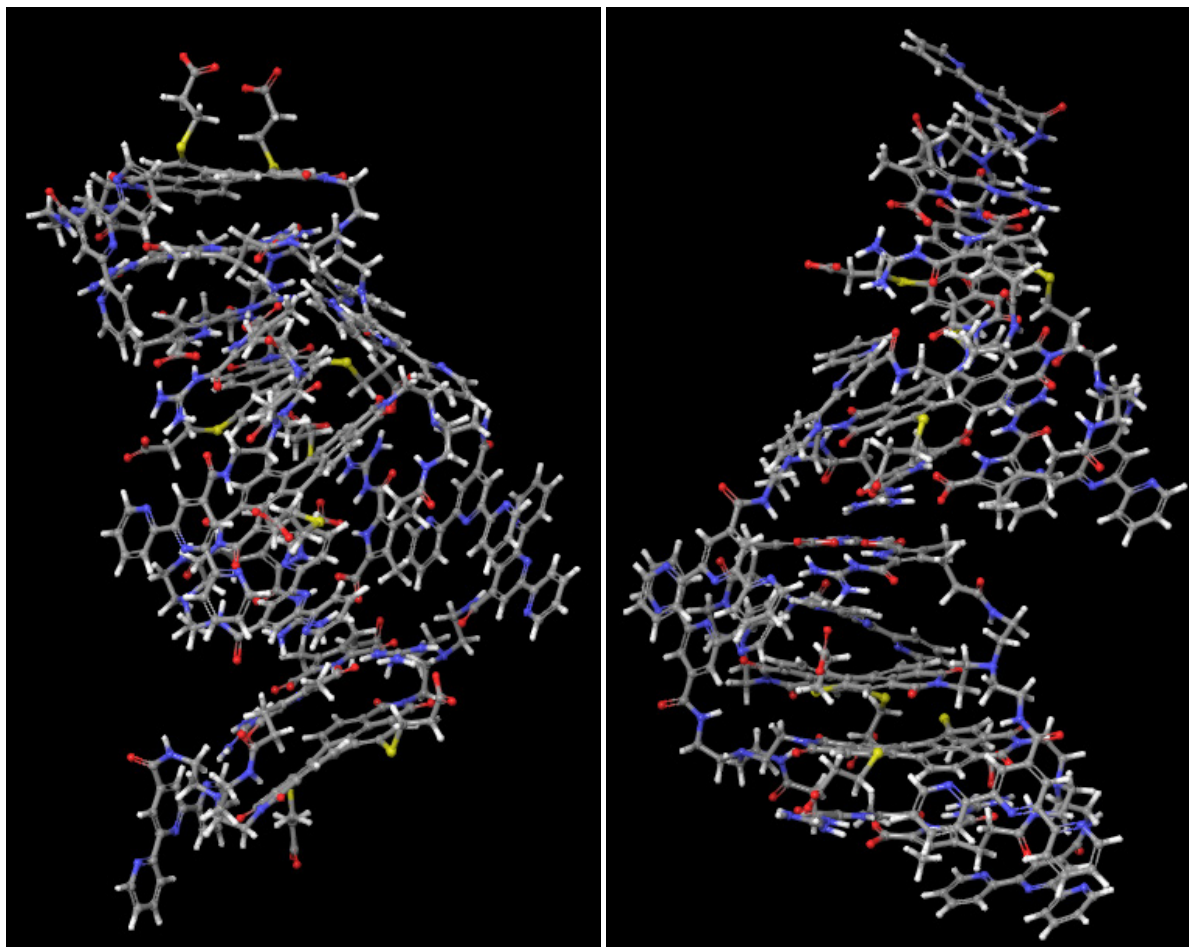


Abbildung 6.5: Gestapelte Anordnung bestehend aus vier Molekülen **106_ZW**. Vgl. Abbildung 3.84; Schema a) (links) und b) (rechts).

6.2 Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius	cbz	Benzyloxycarbonyl
μm	Mikrometer	CDCl ₃	einfach deuteriertes Chloroform
μM	Mikromolar	Cryo-TEM	Cryo-Transmissions-Elektronen-mikroskopie
Å	Ångström	DC	Dünnschichtchromatographie
Abb.	Abbildung	DCM	Dichlormethan
AFM	Rasterkraftmikroskopie	dest.	destilliert
Äq.	Äquivalente	DLS	dynamische Lichtstreuung
atm.	physikalische Atmosphäre	DMA	Dimethylacetamid
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl	DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
BuLi	Butyllithium	DMF	Dimethylformamid
BuOH	Butanol	DMSO/ DMSO-d ₆	Dimethylsulfoxid/ Dimethylsulfoxid deuteriert
c	Konzentration	DOSY	Diffusion Ordered Spectroscopy

Anhang

EDC*HCl	1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimid*Hydrochlorid	MHz	Megahertz
EE	Essigsäureethylester	min	Minute
eq.	equivalent	mL	Milliliter
et al	und andere	mM	millimolar
Et ₂ O	Diethylether	mmol	Millimol
Et ₃ N	Triethylamin	MS	Massenspektrometrie
EtOH	Ethanol	MsCl	Methansulfonsäurechlorid
g	Gramm	N	Normale
ges.	gesättigt	NaOAc	Natriumacetat
h	Stunden	nm	Nanometer
HCTU	2-(6-Chlor-1 <i>H</i> -benzotriazol-1-yl)-1,1,3,3-tetramethylaminium-hexafluorophosphat	nM	nanomolar
HEDTA oder HEEDTA	<i>N</i> -(2-Hydroxyethyl)ethylendiamin- <i>N,N',N'</i> -triessigsäure	NMM	<i>N</i> -Methylmorpholin
HIM-Messung	Helium-Ionen-Mikroskopie	NMR	Kernspinresonanz
HOAc	Essigsäureethylester	<i>p</i>	para
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital	PBI	Perylenbisimid
HPLC	High Performance Liquid Chromatography	PEG	Polyethylenglykol
hydrodyn.	hydrodynamisch	ppm	parts per million
Hz	Hertz	PTCDA	Perylentetracarbonsäure-dianhydrid
K	Geschwindigkeitskonstante, Bindungskonstante oder Kelvin	quant.	quantitativ
kJ	Kilojoule	r	rechts
l	links	ref.	reference
Lsg.	Lösung	rps	rounds per second
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital	RT	Raumtemperatur
MALDI	Matrix–Assistierte Laser–Desorption–Ionisierung	Sdp.	Siedepunkt
MeOH	Methanol	Smp.	Schmelzpunkt
mg	Milligramm	T	Temperatur

Anhang

TEA	Triethylamin	tpy	2,2':6',2''-Terpyridin
TEG	Triethylenglykol	TREN	Tris-(2-aminoethyl)-amin
TEM	Transmissionselektronen- mikroskop	UV	Ultraviolett
<i>tert.</i>	tertiär	Vis	visible
<i>tert</i> -BuLi	<i>tert</i> -Butyllithium	W	Watt
<i>tert</i> -BuOH	<i>tert</i> -Butanol	z. B.	zum Beispiel
Tf	Triflat	Z-Osu	Benzyloxycarbonyl-N-hydroxy- succinimid
TFA	Trifluoressigsäure	η	Viskosität
THF	Tetrahydrofuran	λ	Wellenlänge
TIS	Triisopropylsilan		

6.3 Curriculum Vitae

"Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten."

7 Literaturverzeichnis

- [1] F. S. Han, M. Higuchi, D. G. Kurth, *Synthesis (Stuttg)*. **2008**, 1–21.
- [2] G. Schwarz, I. Haßlauer, D. G. Kurth, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2014**, 207, 107–120.
- [3] P. Cordier, F. Tournilhac, C. Soulié-Ziakovic, L. Leibler, *Nature* **2008**, 451, 977–980.
- [4] J. Hart, **2009**, 1–12.
- [5] A. Hüttermann, *Die Wasserstoffbrückenbindung Eine Bindung Fürs Leben*, Oldenbourg, **2011**.
- [6] M. J. Minch, *J. Chem. Educ.* **1999**, 76, 759.
- [7] B. Weber, *Koordinationschemie: Grundlagen Und Aktuelle Trends*, Springer Spektrum, **2014**.
- [8] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5525–5534.
- [9] K. Fujisawa, C. Beuchat, M. Humbert-Droz, A. Wilson, T. A. Wesolowski, J. Mareda, N. Sakai, S. Matile, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 11266–11269.
- [10] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, **2011**.
- [11] L. Yang, X. Tan, Z. Wang, X. Zhang, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 7196–7239.
- [12] X. Y. Hu, T. Xiao, C. Lin, F. Huang, L. Wang, *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 2041–2051.
- [13] T. F. A. De Greef, M. M. J. Smulders, M. Wolffs, A. P. H. J. Schenning, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5687–5754.
- [14] M. M. J. Smulders, M. M. L. Nieuwenhuizen, T. F. A. De Greef, P. Van Der Schoot, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *Chem. - A Eur. J.* **2010**, 16, 362–367.
- [15] C. Schmuck, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1999, 2397–2403.
- [16] C. Schmuck, W. Wienand, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 452–459.
- [17] C. Schmuck, T. Rehm, F. Gröhn, K. Klein, F. Reinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1430–1431.
- [18] C. Schmuck, T. Rehm, K. Klein, F. Gröhn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1693–1697.
- [19] Y. Hisamatsu, S. Banerjee, M. B. Avinash, T. Govindaraju, C. Schmuck, *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2013**, 52, 12550–12554.
- [20] M. T. Fenske, W. Meyer-Zaika, H.-G. Korth, H. Vieker, A. Turchanin, C. Schmuck, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 8342–8349.
- [21] U. S. Schubert, A. Winter, G. R. Newkome, *Terpyridine-Based Materials: For Catalytic*,

Optoelectronic and Life Science Applications, Wiley-VCH, **2011**.

- [22] G. T. Morgan, F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.* **1932**, 20–30.
- [23] G. Morgan, F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.* **1937**, 0, 1649–1655.
- [24] V. Stepanenko, M. Stocker, P. Müller, M. Büchner, F. Würthner, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 6816–6826.
- [25] R. Dobrawa, F. Würthner, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2005**, *43*, 4981–4995.
- [26] and R. G. W. R. H. Holyer, C. D. Hubbard, S. F. A. Kettle, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 622–625.
- [27] R. G. W. R. Hogg, *J. Chem. Soc.* **1962**, 341–350.
- [28] S. Schmatloch, M. F. González, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 957–961.
- [29] B. G. G. Lohmeijer, U. S. Schubert, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 1072–1078.
- [30] A. Wild, A. Winter, F. Schlütter, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1459–1511.
- [31] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 3954–3967.
- [32] H. Hofmeier, S. Schmatloch, D. Wouters, U. S. Schubert, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 2197–2203.
- [33] E. C. Constable, C. E. Housecroft, C. B. Smith, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 1011–1013.
- [34] F. Würthner, C. R. Saha-Möller, B. Fimmel, S. Ogi, P. Leowanawat, D. Schmidt, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 962–1052.
- [35] X. Wu, C. Yin, Z. Shi, M. Xu, J. Zhang, J. Sun, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 61–64.
- [36] C. Zhao, Y. Zhang, R. Li, X. Li, J. Jiang, *Synthesis (Stuttg.)* **2007**, 2402–2410.
- [37] P. Osswald, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14319–14326.
- [38] F. Würthner, C. Thalacker, S. Diele, C. Tschierske, *Chem. - A Eur. J.* **2001**, *7*, 2245–2253.
- [39] F. Würthner, *Chem. Commun. (Camb.)* **2004**, 1564–1579.
- [40] P. Zugenmaier, J. Duff, T. L. Bluhm, *Cryst. Res. Technol.* **2000**, *35*, 1095–1115.
- [41] S. Ghosh, X.-Q. Li, V. Stepanenko, F. Würthner, *Chem. - A Eur. J.* **2008**, *14*, 11343–11357.
- [42] N. Jouault, Y. Xiang, E. Moulin, G. Fuks, N. Giuseppone, E. Buhler, B. Rybtchinski, B. Doudin, N. Giuseppone, A. Rapp, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 5718.

- [43] E. Tenori, A. Colusso, Z. Syrgiannis, A. Bonasera, S. Osella, A. Ostric, R. Lazzaroni, M. Meneghetti, M. Prato, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 28042–28048.
- [44] C. Shahar, J. Baram, Y. Tidhar, H. Weissman, S. R. Cohen, I. Pinkas, B. Rybtchinski, *ACS Nano* **2013**, 7, 3547–3556.
- [45] T. Heek, C. Fasting, C. Rest, X. Zhang, F. Würthner, R. Haag, *Chem. Commun. (Camb)*. **2010**, 46, 1884–1886.
- [46] R. Dobrawa, M. Lysetska, P. Ballester, M. Grüne, F. Würthner, *Macromolecules* **2005**, 38, 1315–1325.
- [47] G. Golubkov, H. Weissman, E. Shirman, S. G. Wolf, I. Pinkas, B. Rybtchinski, *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2009**, 48, 926–930.
- [48] E. Sariola-Leikas, M. Niemi, H. Lemmetyinen, A. Efimov, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, 11, 6397.
- [49] J. Gebers, D. Rolland, H. Frauenrath, *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2009**, 48, 4480–4483.
- [50] M. Merschky, FROM SMALL MOLECULES TOWARDS SUPRAMOLECULAR DENDRIMERS, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, **2010**.
- [51] I. Krebs, Zwitterion-Perylene Diimide-Modules for Switchable Supramolecular Systems, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, **2014**.
- [52] G. Gröger, V. Stepanenko, F. Würthner, C. Schmuck, *Chem. Commun. (Camb)*. **2009**, 698–700.
- [53] G. Gröger, W. Meyer-Zaika, C. Böttcher, F. Gröhn, C. Ruthard, C. Schmuck, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8961–8971.
- [54] K. Grossert, VOM KLEINEN MONOMER ZUM ORGANOGEL, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, **2016**.
- [55] F. Würthner, V. Stepanenko, Z. Chen, C. R. Saha-Möller, N. Kocher, D. Stalke, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 7933–7939.
- [56] Z. Zhou, G. H. Sarova, S. Zhang, Z. Ou, F. T. Tat, K. M. Kadish, L. Echegoyen, D. M. Guldi, D. I. Schuster, S. R. Wilson, *Chem. - A Eur. J.* **2006**, 12, 4241–4248.
- [57] Y.-S. Ma, C.-H. Wang, Y.-J. Zhao, Y. Yu, C.-X. Han, X.-J. Qiu, Z. Shi, *Supramol. Chem.* **2007**, 19, 141–149.
- [58] I. Bury, B. Heinrich, C. Bourgogne, D. Guillon, B. Donnio, *Chem. - A Eur. J.* **2006**, 12, 8396–8413.
- [59] C. Urban, Design, Synthese Und Untersuchung Eines Membrantransporters Für Acetylierte

Aminosäuren, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2009**.

- [60] J. Baram, E. Shirman, N. Ben-Shitrit, A. Ustinov, H. Weissman, I. Pinkas, S. G. Wolf, B. Rybtchinski, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14966–14967.
- [61] A. Winter, A. Wild, R. Hoogenboom, M. Fijten, M. Hager, R.-A. Fallahpour, U. Schubert, *Synthesis (Stuttg)*. **2009**, *2009*, 1506–1512.
- [62] E. C. Constable, M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **1990**, 1405–1409.
- [63] U. Sampath, W. C. Putnam, T. A. Osiek, S. Touami, J. Xie, D. Cohen, A. Cagnolini, P. Droege, D. Klug, C. L. Barnes, et al., *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1999**, 2049–2058.
- [64] N. V. Handa, K. D. Mendoza, L. D. Shirtcliff, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4724–4727.
- [65] C. Schmuck, D. Rupprecht, C. Urban, N. Walden, *Synthesis (Stuttg)*. **2006**, 89–96.
- [66] M. Merschky, M. Wyszogrodzka, R. Haag, C. Schmuck, *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16*, 14242–14246.
- [67] J. Šebestík, I. Stibor, J. Hlváček, *J. Pept. Sci.* **2006**, *12*, 472–480.
- [68] H. Langhals, O. Krotz, K. Polborn, P. Mayer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2427–2428.
- [69] D. G. Piotrowska, A. E. Wróblewski, *Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem.* **2009**, *184*, 998–1016.
- [70] R. Schmidt, J. H. Oh, Y.-S. Sun, M. Deppisch, A.-M. Krause, K. Radacki, H. Braunschweig, M. Könemann, P. Erk, Z. Bao, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6215–6228.
- [71] S. Dey, A. Efimov, H. Lemmetyinen, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 2367–2374.
- [72] R. K. Dubey, A. Efimov, H. Lemmetyinen, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 778–788.
- [73] G. Santosh, E. Shirman, H. Weissman, E. Shimoni, I. Pinkas, Y. Rudich, B. Rybtchinski, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 14389–14396.
- [74] E. C. Constable, E. L. Dunphy, C. E. Housecroft, M. Neuburger, S. Schaffner, F. Schaper, S. R. Batten, *Dalton Trans.* **2007**, 4323–32.
- [75] H. Wolpher, S. Sinha, J. Pan, A. Johansson, M. J. Lundqvist, P. Persson, R. Lomoth, J. Bergquist, L. Sun, V. Sundstro, *Society* **2007**, *46*, 638–651.
- [76] E. V. Sadanandan, S. K. Pillai, M. V. Lakshmikantham, A. D. Billimoria, J. S. Culpepper, M. P. Cava, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1800–1805.
- [77] S. Sengupta, R. K. Dubey, R. W. M. Hoek, S. P. P. van Eeden, D. D. Gunbaş, F. C. Grozema, E. J. R.

- Sudhölter, W. F. Jager, *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 6655–6662.
- [78] M. Franceschin, C. Bombelli, S. Borioni, G. Bozzuto, S. Eleuteri, G. Mancini, A. Molinari, A. Bianco, *New J. Chem.* **2013**, 37, 2166–2173.
- [79] G. Santosh, E. Shirman, H. Weissman, E. Shimoni, I. Pinkas, Y. Rudich, B. Rybtchinski, *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 14389–14396.
- [80] K. M. DiVittorio, F. T. Hofmann, J. R. Johnson, L. Abu-Esba, B. D. Smith, *Bioorg. Med. Chem.* **2009**, 17, 141–148.
- [81] M. J. Ahrens, M. J. Tauber, M. R. Wasielewski, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 2107–2114.
- [82] N. Tuccitto, I. Delfanti, V. Torrisi, F. Scandola, C. Chiorboli, V. Stepanenko, F. Würthner, A. Licciardello, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 4033.
- [83] M. Yang, W. Wang, F. Yuan, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 15107–15111.
- [84] A. Rezvani, H. Hadadzadeh, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* **2009**, 28, 63–70.
- [85] “Infrared (IR) Dyes,” can be found under <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=9540639>; Stand **10.1.2017**.
- [86] M. Y. Berezin, H. Lee, W. Akers, S. Achilefu, *Biophys. J.* **2007**, 93, 2892–2899.